



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria d'Igualada



Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

“EMULSIONS D’AIGUA EN GASOIL”

ESTUDI COMPARATIU DE PARÀMETRES FÍSICOQUÍMICS DE LES EMULSIONS ENVERS EL GASOIL

MEMÒRIA

Autor del TFG: **Marc Gibert Buxeda**

Director(s): **Antoni Rius**

Convocatòria: **Juny 2013**

Full de sol·licitud de defensa del Treball de Fi de Grau

Dades de l'estudiant/a autor/a del TFG:

Cognoms: **GIBERT BUXEDA**

Nom: **MARC**

NIF: **46974155 J**

Titulació:

Grau en Enginyeria Química ☒

Grau en Enginyeria en Organització Industrial ☐

Modalitat:

Centre ☒

Empresa ☐

Mobilitat ☐

Mobilitat-empresa ☐

Títol del Treball de Fi de Grau:

“EMULSIONS D'AIGUA EN GASOIL”. Estudi comparatiu de paràmetres fisicoquímics de les emulsions envers el gasoil.

Director/a del TFG:

Antoni Rius

Com a director/a del Treball de Fi de Grau amb les dades anteriors, confirmo que l'estudiant/a ha assolit els requisits establerts en la normativa acadèmica dels estudis de Grau de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada i que es troba en condicions de realitzar, en la present convocatòria, la defensa del Treball de Fi de Grau,

Signatura del Director/a

Data:



Resum

Pensant en la importància de la cura del medi ambient, i tenint en compte els problemes de contaminació, especialment a les ciutats, s'han realitzat diferents estudis sobre nous combustibles més ecològics.

L'objectiu principal del projecte ha estat fabricar un nou combustible combinant aigua amb gasoil, a fi d'aconseguir una emulsió estable, la qual pugui ser utilitzada com a combustible en els motors dièsel actuals sense necessitat de canviar-los.

La part més important del projecte s'ha dut a terme al laboratori, fabricant i posteriorment comparant les quatre emulsions estables obtingudes (10%, 20%, 30% i 40% d'aigua) amb el gasoil pur. Els tres paràmetres analitzats (densitat, viscositat i tensió superficial) tenen una incidència fonamental en la formació de les gotes de combustible a la cambra de combustió, i les mesures s'han dut a terme en un rang de temperatures fixat entre 10°C i 90°C.

Els resultats obtinguts ens han permès verificar que les quatre emulsions fabricades es comporten de manera molt similar al gasoil, produint-se un descens equiparable dels valors dels paràmetres a mesura que augmenta la temperatura. Les emulsions que presenten millors resultats són les que es componen d'un 10% i un 20 % d'aigua, ja que s'obtenen factors de correlació bons, i molt similars al gasoil.

Abstract

Thinking about the importance of environmental awareness, and taking into account contamination problems, especially in the cities, different studies about new environmental fuels have been performed.

The main objective of the project is to try to make a new fuel, combining water with diesel to achieve an emulsion that can be used as an actual fuel in existing diesel engines without changing it.

The most important part of the project is performed in the laboratory, trying to compare the four stable emulsions obtained (10%, 20%, 30% and 40% of water) with pure diesel. The three analyzed parameters (density, viscosity and surface tension) have a very important incidence in the formation of fuel drops in the combustion chamber, and the measurements have been carried out in a range of fixed temperatures between 10°C and 90°C.

The results allow us to verify that the four emulsions manufactured behave very similar to diesel, resulting in a comparable decrease in values of the parameters when temperature increases. The emulsions with better results are the 10% and 20 % of water emulsions, with good correlation factors obtained, and very similar to diesel.

Índex

Resum	II
Abstract	III
Índex	IV
Introducció	1
1.1. Objectiu	1
1.2. Introducció teòrica	1
1.3. Emissions dels motors dièsel	1
1.4. Emulsions d'aigua en gasoil	2
1.5. Control de qualitat en els combustibles	2
Capítol 1. La Contaminació Atmosfèrica	5
1.1. Què és la contaminació atmosfèrica?	5
1.2. La qualitat de l'aire	5
1.3. Principals focus de contaminació	6
1.4. Contaminants atmosfèrics	6
Capítol 2. Les Emulsions	9
2.1. Què és una emulsió?	9
2.2. Tipus d'emulsions	9
2.3. Aparència i propietats	10
2.4. Estabilitat	10
2.4.1. Acceleració dels mètodes per a la predicció de la vida útil	11
2.5. Emulsionants	11
2.5.1. Tensioactius	12
2.5.2. Mecanismes de formació d'emulsions	14
Capítol 3. Emulsions d'aigua en gasoil	15

3.1. Introducció.....	15
3.2. Què són les emulsions d'aigua en gasoil?	15
3.3. Avantatges d'utilització.....	16
3.3.1. Reducció de les emissions	16
3.3.2. Millora de l'eficiència de la combustió	17
3.4. Altres tipus d'emulsions.....	17
3.4.1. Emulsions dobles.....	17
3.4.2. Microemulsions d'aigua en dièsel	18
3.4.3. Emulsions d'aigua en Biodièsel	19
3.5. Altres tendències en els combustibles	19
Capítol 4. Ús de les emulsions en els motors dièsel	21
4.1. Introducció.....	21
4.2. Tecnologia del procés de preparació de l'emulsió.....	21
4.2.1 Components de la producció de combustibles emulsionats	21
4.2.2. Additius	22
4.2.3. Unitats de barreja	22
4.3. Procés de combustió de les emulsions.....	22
4.3.1. Perquè l'aigua funciona després de la combustió?.....	23
4.3.2. Perquè l'aigua treballa abans de la combustió?	24
Capítol 5. El control de qualitat en els combustibles.....	27
5.1. Què és el control de qualitat?.....	27
5.2. Control de qualitat en combustibles.....	27
5.2.1. Especificacions de determinats combustibles (RD 61/2006)	28
Capítol 6. Paràmetres a determinar	31
6.1. Introducció.....	31
6.2. Densitat	32
6.3. Viscositat	32
6.4. Tensió Superficial.....	33
Capítol 7. Procediment experimental	37
7.1. Introducció.....	37
7.2. Preparació de les emulsions i observació de la seva estabilitat i homogeneïtat	38

7.2.1. Augment del percentatge d'aigua en la composició de les emulsions.....	42
7.2.2. Augment de la velocitat d'agitació en el procés de preparació de les emulsions.....	47
7.2.3. Variació de les concentracions relatives dels tensioactius.....	49
7.2.4. Variació del procediment dut a terme per a l'agitació.....	51
7.2.5. Variació del procediment dut a terme per a la preparació de l'emulsió.....	57
 7.3. <i>Determinació de paràmetres bàsics i comparació de les emulsions obtingudes respecte al gasoil</i>	65
7.3.1 Densitat	65
7.3.2. Viscositat	66
7.3.3. Tensió Superficial	67
 Conclusions	69
 Agraïments.....	73
 Bibliografia.....	75



Introducció

1.1. Objectiu

L'ús d'emulsions d'aigua en gasoil en els motors és objecte d'estudi des de fa alguns anys. A priori proporciona certs avantatges, sobretot mediambientals, però també d'eficiència. A partir d'aquí, es planteja obtenir emulsions estables i dur a terme un estudi comparatiu entre el gasoil i les diferents emulsions realitzades (diferents percentatges d'aigua), determinant alguns dels paràmetres físics que s'estableixen per al control de qualitat dels combustibles.

1.2. Introducció teòrica

Una de les principals fonts de contaminació de l'aire, particularment en àrees metropolitanes, ha estat des de ja fa un temps, la contaminació emesa pels combustibles dels vehicles. Compostos com NO_x , SO_x , CO i partícules en suspensió (PM), són les principals emissions d'un motor dièsel.

L'ús d'una emulsió d'aigua en dièsel com a combustible, permet aconseguir una reducció d'aquests contaminants, sense que es vegi afectat el rendiment del motor, i sense la necessitat de modificar-ne les seves propietats i condicions. A més, també es dona una reducció del consum de combustible, a causa de la millor eficiència de combustió.

Partint d'aquesta premissa, i complementant la informació explicada en l'objectiu del projecte, tractem de dur a terme la fabricació d'emulsions, i ho fem amb l'ajuda de dos tensioactius de característiques diferents, que combinats amb gasoil i aigua respectivament, ajuden a la formació i estabilització de l'emulsió.

1.3. Emissions dels motors dièsel

Els motors dièsel, ja en funcionament des de fa temps, han estat utilitzats des dels seus inicis en aplicacions de treballs pesats com ara l'agricultura o els transports. Però és més recentment que s'han tornat molt populars en aplicacions de poca potència, a causa de la seva major eficiència de combustió, aconseguida gràcies als alts índexs de compressió i a l'alta concentració d'oxigen a la cambra de combustió.

El problema rau en què, aquests mateixos factors, que aporten beneficis pel que fa al rendiment del motor, també provoquen certs desavantatges o inconvenients, com ara l'augment de les emissions de productes contaminants.

Els principals contaminants dels motors dièsel són, entre d'altres, compostos nitrogenats (NO_x) i partícules en suspensió (PM). Els mecanismes de formació d'òxids de nitrogen i de partícules dins de la cambra de combustió en els motors dièsel són contradictoris i la reducció simultània d'ambdós a la

vegada és molt difícil. S'estan duent a terme investigacions per tal de reduir les emissions i, al mateix temps, millorar l'eficiència del combustible dels motors dièsel. És per aquest motiu que en el capítol 1 es fa una introducció a la contaminació atmosfèrica.

1.4. Emulsions d'aigua en gasoil

Les emulsions d'aigua i gasoil han començat a ser estudiades recentment. Quan es barregen directament, el gasoil, al ser un líquid més lleuger que l'aigua es desplaça a la part superior, i l'aigua, pel contrari, a la part inferior. Però, mitjançant l'ús de tensioactius apropiats, les molècules d'aigua i gasoil es poden "enllaçar".

L'estabilitat de l'emulsió és un factor molt important, ja que si l'emulsió no és estable durant un període de temps apreciable, no serà útil en la pràctica. L'ús d'aquestes emulsions, aporta molts beneficis. S'ha demostrat en molts estudis previs que redueix la temperatura de la flama, reduint així les emissions dels compostos nitrogenats de manera significativa. Al mateix temps, l'addició d'aigua també millora l'atomització i el mesclat, atribuït a les micro-gotetes de l'emulsió. Aquesta millora en el mesclat es deu al major ímpetu en que es vaporitza el combustible. Aquest efecte, també dona com a resultat un augment de retard de l'encesa. D'altra banda, la influència de l'aigua en alguns dels paràmetres de rendiment, o en la reducció de les emissions de partícules i fum en l'escapament dels motors dièsel han estat estudiades en molts altres treballs. No obstant això, el seu efecte segueix sent objecte d'estudi.

Hi ha hagut un interès creixent en la indústria del combustible dièsel per produir i utilitzar les emulsions d'aigua en dièsel com a combustibles. S'han dut a terme diversos intents per produir emulsions estables que es mantinguin de la mateixa manera durant un llarg període de temps. Però, es produeix el problema que, si l'emulsió es vol conservar durant molts dies, les gotes més grans d'aigua recoberta químicament o partícules coagulades poden acabar dipositant-se al fons del tanc. El combustible, però, pot ser mesclat de nou si s'agita lleugerament.

Tots aquests aspectes es tracten als capítols 2, 3 i 4 del treball, que es dediquen, respectivament, a l'estudi de les emulsions, de les emulsions d'aigua en gasoil i de l'ús de les emulsions en els motors dièsel.

1.5. Control de qualitat en els combustibles

El control de qualitat pretén garantir que un determinat combustible compleixi les especificacions fixades, per tal d'assegurar que no tingui cap impacte negatiu sobre el medi ambient i la salut de les persones. El control de qualitat dels combustibles està regulat normativament i consisteix en la determinació d'una sèrie de paràmetres. El capítol 5 aprofundeix sobre aquesta tema.

La validesa d'una emulsió com a combustible, es pot constatar verificant que té propietats comparables a les del gasoil pur. Això implica determinar el valor de determinats paràmetres físics. El capítol 6 es dedica a l'estudi dels paràmetres a determinar: densitat, viscositat i tensió superficial.

Finalment, el capítol 7 correspon a la descripció del procediment experimental dut a terme per aconseguir obtenir emulsions estables d'aigua en gasoil i la posterior determinació dels paràmetres que permeten fer l'estudi comparatiu d'aquestes emulsions amb el gasoil pur.



Capítol 1. La Contaminació Atmosfèrica

1.1. Què és la contaminació atmosfèrica?

La contaminació atmosfèrica és la contaminació de l'aire, i fa referència a la presència a l'aire de determinades substàncies en concentracions superiors a les naturals que impliquen risc, dany o molèstia greu a les persones i béns de qualsevol mena, o que poden atacar diversos materials, o éssers vius, reduir la visibilitat o produir olors.

La contaminació pot ser antropogènica (produïda, directa o indirectament, per l'acció de l'home) o d'origen natural, i és causant d'efectes com el forat a la capa d'ozó, l'efecte hivernacle, la boira fotoquímica o la pluja àcida.

Des de sempre, ha estat el tipus de contaminació més ignorat:

- Fins ben entrat el segle XX només se'n consideraven els fums.
- L'augment de contaminació i l'aparició de nous contaminants es va donar amb l'increment de l'ús dels derivats del petroli, especialment la gasolina, com a combustibles.
- Fins la dècada dels 60 del segle passat, la contaminació es contemplava com a problema local, proper a les fonts de contaminació.

Els efectes de la contaminació atmosfèrica poden ser considerats a dues escales:

- Efectes a escala local: Són deguts a emissions directes i localitzades. Moltes activitats humanes com són el trànsit, els fenòmens de combustió i la producció industrial van acompanyades per emissions que incrementen la concentració de contaminants a l'atmosfera, que produeixen efectes en zones properes als focus emissors.
- Efectes a escala global: Són deguts a emissions difoses. L'alliberament de gasos generats per activitats antropogèniques pot acumular-se en l'atmosfera i desestabilitzar el seu equilibri, produint fenòmens que ocorren a escala mundial. Entre aquests podem destacar el progressiu escalfament global del planeta a causa del efecte hivernacle, la pluja àcida i la disminució de la capa d'ozó.

1.2. La qualitat de l'aire

L'activitat humana, especialment l'activitat associada a l'emissió de contaminants, comporta efectes preocupants sobre el medi ambient. Efectes sobre la salut, sobre la seguretat viària, sobre els materials, efectes econòmics i efectes envers el clima.

Totes les normatives referents al control de la contaminació atmosfèrica fan referència a valors permesos d'emissió i immissió. Els valors d'immissió són aquells als que es veuen sotmesos la població i els ecosistemes. Lògicament, depenen dels valors d'emissió de les distintes fonts, però també de la dispersió i transformació que experimenten els contaminants una vegada estan en l'atmosfera.

La legislació relativa a contaminació atmosfèrica distingeix, per tant, aquests dos tipus de valors i els defineix de la següent manera:

- Nivells d'emissió: quantitat de cada contaminant emesa sistemàticament a l'atmosfera en un període determinat.
- Nivells d'immissió: límits màxims tolerables de presència en l'atmosfera de cada contaminant, aïllat o associat amb altres.

1.3. Principals focus de contaminació

La major part de la contaminació atmosfèrica té origen antropogènic. Una font molt important n'és tota mena de procés que impliqui combustió. En especial el tabaquisme, les centrals tèrmiques (de carbó o petroli), els vehicles de transport (terrestre, marítim i aeri), siguin de combustió o elèctrics, així com alguns tipus de calefaccions.

De manera indirecta, tot tipus d'activitat que impliqui consum elèctric o energètic, en general, si aquesta energia ha estat obtinguda per mitjà de centrals tèrmiques, contamina l'aire. Hi ha multitud de substàncies contaminants i fonts de contaminació.

Pel que fa a les fonts de contaminació les podem diferenciar de manera senzilla com:

- Fonts naturals: Aquelles en les que l'home no hi té intervenció i no és capaç d'evitar-ne la contaminació.
- Fonts antropogèniques: És sobre aquestes fonts que podem intervenir de forma més eficaç per tal d'evitar o minimitzar la contaminació atmosfèrica

1.4. Contaminants atmosfèrics

Un contaminant atmosfèric és una substància present a l'aire en concentracions superiors a les naturals. Pot ser una substància habitual (natural en quantitats més petites) o bé completament aliena a l'aire. Pot ser perjudicial a curt termini per als éssers vius, i en tot cas ha de ser un motiu de preocupació. Els contaminants poden ser gasos o partícules en suspensió (líquides o sòlides). Les

partícules en suspensió són sempre menors de cinquanta micròmetres i poden romandre a l'aire durant llargs períodes de temps abans de dipositar-se a la superfície terrestre.

Els agents contaminants atmosfèrics, tal com hem explicat, poden ser naturals o antropogènics. En aquest segon cas són sobretot producte de combustions i de l'activitat industrial. Entre els agents de contaminació natural es troben, entre d'altres, els contaminants biològics, (com el pol·len, i els microorganismes nocius que originen processos al·lèrgics).

Els principals contaminants atmosfèrics són els següents:

Òxids de sofre (SO_2 i SO_3): procedents de la combustió de carbons i petroli. El SO_2 , per l'acció de la radiació ultraviolada, pot transformar-se en SO_3 que, en reaccionar amb la humitat de l'aire, origina aerosols d'àcid sulfúric (H_2SO_4). El SO_2 irrita molt els ulls i les vies respiratòries superiors, produeix tos, i dificultat per a respirar.

Sulfurs i mercaptans: originats en refineries, certs processos industrials, putrefacció d'aigües i de deixalles, fabricació de pasta de paper, adoberies i fabricació de colorants. Els seus efectes són la fortor i sobretot la toxicitat.

Monòxid de carboni (CO): originat en la combustió incompleta (amb manca d'oxigen), en motors o tubs d'escapament que no funcionen correctament, calefacció mal regulada, fum de cigarreta, etc..., de petroli, o carbons. Produeix en les persones laxitud, mal de cap i alteracions en la coordinació de moviments. És tòxic per tal com interfereix en el transport d'oxigen per la sang.

Diòxid de carboni (CO_2): produït en les combustions completes (amb prou oxigen) de productes orgànics. L'augment progressiu de diòxid de carboni a l'aire incrementa l'efecte hivernacle i pot conduir al canvi climàtic del planeta.

Hidrocarburs: emesos pels motors de combustió i l'evaporació en zones pantanoses i petrolíferes. Intervenien en la formació de boira fotoquímica. S'han mostrat com agents cancerígens.

Ozó (O_3): es produeix típicament amb el trànsit vehicular intens, a les zones urbanes. És un oxidant molt enèrgic amb efectes antibiòtics (mata organismes vius) molt notables, però els efectes directes que té sobre l'organisme humà encara no estan ben aclarits. És un element decisiu a l'aparició de boira fotoquímica i és causant d'efectes com danys severos als conreus, reducció de boscos, irritació de mucoses o problemes respiratoris greus.

Òxids de nitrogen (NO i NO_2): originats en les combustions a altes temperatures (superiors a 1000°C). Col·laboren a l'aparició de la boira fotoquímica. El NO_2 afecta les vies respiratòries, a les quals pot causar malalties i afavorir infeccions. És tòxic per a algunes espècies animals. Porta a l'aparició d'ozó (O_3), que amb els aldehids i àcids orgànics forma nitro peròxids d'acil (PAN). El PAN, el NO_2 i el O_3 són els principals oxidants de la boira fotoquímica (en anglès, "smog") que té importants efectes tòxics i irritants.

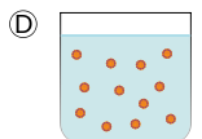
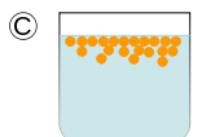
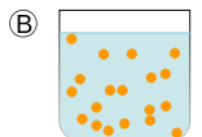
Partícules o pols: provenen de l'erosió o de la indústria i causen al·lèrgies i malalties respiratòries. Segons la mida, són: partícules sedimentables (majors de $30\ \mu\text{m}$), partícules en suspensió (entre 10 i $30\ \mu\text{m}$), partícules respirables (entre 1 i $10\ \mu\text{m}$) o fums (diàmetre menor de $1\ \mu\text{m}$).

Capítol 2. Les Emulsions

2.1. Què és una emulsió?

Una emulsió és una mescla estable i homogènia de dos líquids que tendeixen a separar-se i que sovint no poden mesclar-se, (són immiscibles entre ells), com l'oli i l'aigua. Una substància, (fase dispersa), és dispersada en l'altra, (fase contínua o medi de dispersió). La major part de les emulsions consten d'un líquid polar, com l'aigua, i un d'apolar, com l'oli o la majoria de dissolvents orgànics.

Quan l'emulsió és estable, un dels líquids es troba formant petites gotes a l'interior de l'altre.



Una emulsió pot desfer-se, (separar-se els dos líquids), per factors com la manipulació mecànica o per efectes químics, com quan la llet és tallada per vinagre o suc de llimona. Per tal d'ajudar a la formació de l'emulsió, podem usar un emulsionant, (substància que facilita la constitució de l'emulsió). Un tipus d'emulsionant són els detergents o tensioactius, que s'uneixen tant als greixos com a l'aigua, mantenint gotes microscòpiques de greix en suspensió.

Les emulsions són part d'una classe més general de sistemes de matèria de dues fases anomenats col·loides. Encara que els termes de col·loide i emulsió s'utilitzen de vegades de manera intercanviable, el terme emulsió ha de ser utilitzat quan ambdues fases, tant la dispersa com la contínua són líquides. Així, doncs, en una emulsió, un líquid (la fase dispersa) es dispersa en l'altra (fase contínua).

Figura 2.1. Representació del procés de formació d'una emulsió.

A) Els dos líquids immiscibles, encara no s'emulsionen.

B) Una emulsió de la Fase II dispersa en la fase I.

C) L'emulsió inestable es separa progressivament.

D) El tensioactiu es posiciona entre la Fase II i la Fase I, estabilitzant l'emulsió.

2.2. Tipus d'emulsions

Dos líquids poden formar diferents tipus d'emulsions. Les emulsions es poden classificar segons la naturalesa de les fases o segons la mida de les gotes.

Depenent de la naturalesa de la fase dispersa i el medi dispersant, les emulsions es classifiquen en dos tipus:

- Emulsions d'oli en aigua (O/W): Les emulsions en que l'oli és la fase dispersa i l'aigua és present com a medi de dispersió (fase contínua). La llet és un exemple d'emulsió d'oli en aigua. En la llet els glòbuls de greix es dispersen dins de l'aigua.

- Emulsions d'aigua en oli (W/O): Les emulsions en la que l'aigua forma la fase dispersa i l'oli és present com a medi de dispersió (fase contínua). També se'ls denomina com emulsions d'oli. Crema de mantega, oli de fetge de bacallà, etc..., són exemples d'aquest tipus d'emulsió.
- Les emulsions múltiples són també possibles, incloent una emulsió "aigua en oli en aigua" (W/O/W) i una emulsió "oli en aigua en oli" (O/W/O).

Depenent de la mida de les gotetes, les emulsions es classifiquen en dos tipus:

- Emulsions Macro: Les partícules oscil·len des de 0,2mm fins a 50 mm. Són cinèticament estables.
- Emulsions Micro: La grandària de les partícules varia de 0,01mm a 0,2 mm. Són termodinàmicament estables.

2.3. Aparència i propietats

Les emulsions tendeixen a tenir un aspecte tèrbol a causa de la dispersió de la llum que passa a través d'elles. Es veuen blanques quan tota la llum es dispersa per igual. Si l'emulsió és suficientment diluïda, la llum d'alta freqüència i baixa longitud d'ona es dispersa més, i l'emulsió apareixerà més blava. Aquest fenomen s'anomena "efecte Tyndall". Pel contrari, si l'emulsió es concentra prou, el color es dispersa cap a longituds d'ona més altes comparativament, i apareixerà més groga.

Existeixen dues classes especials d'emulsions, les microemulsions i les nanoemulsions, (amb mides de gotetes per sota de 100 nm) que apareixeran translúcides. Aquesta propietat es deu al fet que les ones de llum són dispersades per les gotetes, sempre que la seva mida excedeixi al voltant d'una quarta part de la longitud d'ona de la llum incident. Atès que l'espectre visible de la llum està composta de longituds d'ona entre 390 i 750 nanòmetres (nm), si les mides de les gotetes en l'emulsió estan per sota d'uns 100 nm, la llum pot penetrar a través de l'emulsió sense ser dispersada. A causa de la seva similitud en aparença, les nanoemulsions i les microemulsions translúcides són freqüentment confoses.

2.4. Estabilitat

Les emulsions en general són inherentment inestables i, per tant, no tendeixen a formar-se espontàniament. L'entrada d'energia (per mitjà de barreja, agitació, homogeneïtzació, o l'exposició als ultrasons) és necessària per formar una emulsió. Amb el temps, les emulsions tendeixen a revertir a l'estat estable de les fases que constitueixen l'emulsió. Un exemple d'això es veu en la separació dels components d'oli i vinagre d'una salsa vinagreta (una emulsió inestable que ràpidament es separarà llevat que sigui sacsejada gairebé contínuament).

L'estabilitat de l'emulsió es refereix a la seva capacitat per resistir el canvi en les seves propietats amb el temps. Hi ha diferents causes d'inestabilitat en emulsions:

- Flocculació: es produeix quan hi ha una força d'atracció entre les gotetes, de manera que formin floccs, com el raïm.
- Formació de nata: on les gotes ascendeixen a la part superior de l'emulsió sota la influència de la flotabilitat, o sota la influència de la força centrípeta induïda quan s'utilitza una centrífuga.
- Coalescència: quan les gotes xoquen entre si i es combinen per formar una gota més gran, de manera que la mida mitjana de gota augmenta amb el temps.

2.4.1. Acceleració dels mètodes per a la predicció de la vida útil

En el procés de disseny d'una determinada emulsió, és important tenir informació sobre el temps que es manté estable, per tal de poder preveure la vida útil del producte obtingut.

En aquest sentit, cal tenir en compte que el procés cinètic de desestabilització d'una emulsió pot ser bastant llarg, fins a diversos mesos, o fins i tot anys per a alguns productes. Per aquest motiu, sovint, cal accelerar aquest procés a fi de provar els productes en un temps raonable durant el seu disseny.

Els mètodes tèrmics són els més comunament utilitzats per accelerar la desestabilització i consisteixen en augmentar la temperatura de l'emulsió. La temperatura afecta no només a la viscositat, sinó també a la tensió interfacial en el cas dels tensioactius no iònics, o a la interacció de les forces a l'interior del sistema. Emmagatzemar una emulsió a altes temperatures permet la simulació de condicions reals per a un producte i accelerar els processos de desestabilització fins a 200 vegades. Els mètodes mecànics d'acceleració, inclosa la vibració, centrifugació, i l'agitació també es poden utilitzar.

2.5. Emulsionants

Un emulsionant (també conegut com "emulgent") és una substància que estabilitza una emulsió mitjançant l'augment de la seva estabilitat cinètica. Una classe d'emulsionants són els que es coneixen com "substàncies actives de superfície", o tensioactius.

Els detergents són una classe de tensioactius, i físicament interactuen amb l'oli i l'aigua, estabilitzant d'aquesta manera la interfície entre les gotetes d'oli i aigua en suspensió. Aquest principi és explotat en el sabó (per eliminar el greix amb el propòsit de netejar).

2.5.1. Tensioactius

Els tensioactius són substàncies que redueixen la tensió superficial d'un líquid. En el cas de barreges, disminueixen la tensió interfacial entre dos líquids, o entre un líquid i un sòlid. Els agents tensioactius poden actuar de diferents maneres (com a detergents, agents humectants, emulsionants, dispersants o com a agent escumant). En el nostre projecte, hem utilitzat el tensioactiu per la seva actuació com a emulsionant.

Un dels aspectes més importants en la preparació d'emulsions és l'elecció de l'emulsionant adequat. Per arribar a l'elecció correcta, ha estat necessari dur a terme recerca bibliogràfica, i observar quins tensioactius s'utilitzen en els diferents estudis científics. S'ha arribat a la conclusió que l'aspecte més important a tenir en compte a l'hora d'escollir el tensioactiu més adequat és el valor HLB del tensioactiu (Balanç Hidròfil Lipòfil).

El HLB d'un tensioactiu és una expressió del seu balanç hidròfil - lipòfil, és a dir, el balanç de la mida i força dels grups hidròfils (afí a l'aigua o polar) i lipòfils (no afí a l'aigua o no polar) d'un tensioactiu. Tots els tensioactius consisteixen d'una molècula que combina tant a grups hidròfil com a lipòfils. El 1949, (Griffin) va notar que existia una relació entre la naturalesa d'un tensioactiu i les seves propietats com a agent emulsionant. Va introduir el concepte de HLB (balanç hidròfil - lipòfil) que va revolucionar els mètodes de formulació de les emulsions i el maneig dels tensioactius.

El concepte HLB es basa en una investigació que consisteix a atribuir un cert nombre HLB als agents emulsionants a partir de dades relatives a l'estabilitat d'una emulsió. Aquest número HLB representa implícitament diversos paràmetres i dona compte del balanç hidròfil - lipòfil del sistema.

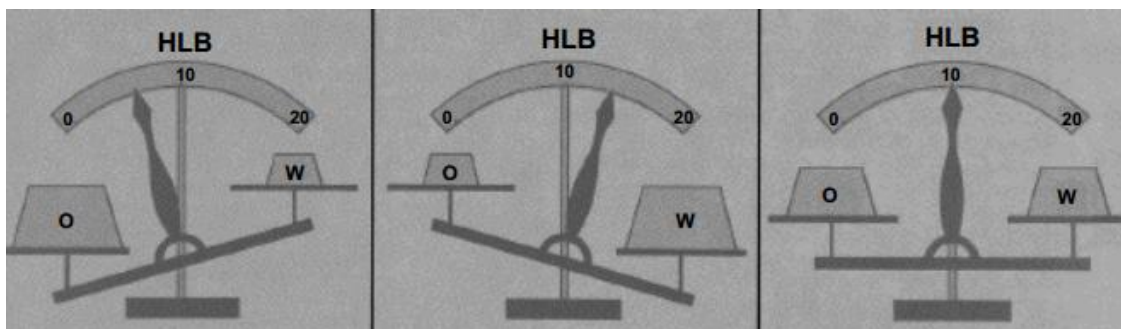


Figura 2.2. Representació del valor HLB i la influència d'oli i d'aigua en les emulsions. D'esquerra a dreta imatges A, B i C:

- A) Quan predominen els grups amants d'oli, el valor HLB és baix i és utilitzat per emulsions d'aigua en oli.
- B) Quan predominen els grups amants de l'aigua, el tensioactiu té HLB alt i és utilitzat per emulsions d'oli en aigua.
- C) Quan els grups amants d'oli i aigua estan bastant ben equilibrats, HLB és intermediari (al voltant de 10).

Segons els tipus d'emulsions que es vulgui obtenir, el valor HLB és diferent.

Taula 2.2. Valors HLB per a diferents tipus d'emulsions

Valor HLB	Tipus d'emulsions
<10	Liposolubles (Insoluble en aigua)
>10	Soluble en aigua
4 – 8	Agent antiespumant
7 – 11	Emulsionants d'aigua en oli
12 – 16	Emulsionants d'oli en aigua
11 – 14	Agent humectant
12 - 15	Detergents
16 - 20	Solubilitzants

Taula 2.3. Valors HLB d'alguns tensioactius comuns

Tensioactiu	Valor HLB
Sorbitan trioleate (Span 85)	1.8
Sorbitan monooleate, NF, (Span 80)	4.3
Sorbitan monostearate, NF, (Span 60)	4.7
Sorbitan monopalmitate, NF, (Span 40)	6.7
Sorbitan monolaureate, NF, (Span 20)	8.6
Polyoxyethylene sorbitan trioleate (Tween 85)	11
Polysorbate 60, NF, (Tween 60)	14.9
Polysorbate 80, NF, (Tween 80)	15
Polysorbate 40, NF, (Tween 40)	15.6
Polysorbate 20, NF, (Tween 20)	16.7

2.5.2. Mecanismes de formació d'emulsions

Un gran nombre de mecanismes i processos químics i físics poden estar implicats en el procés de formació de l'emulsió. Hi ha diverses explicacions sobre aquest procés:

- La teoria de la tensió superficial: d'acord amb aquesta teoria, el procés de formació d'emulsions es duu a terme per reducció de la tensió interfacial entre dues fases.
- La teoria de la repulsió: l'agent emulsionant forma una pel·lícula sobre una fase que forma glòbuls, que es repel·leixen entre si. Aquesta força de repulsió provoca que romanguin suspesos en el medi de dispersió.
- Modificació de la viscositat : emulgents com acàcia i tragacant, (hidrocol·loides), així com glicerina o PEG (Polietilenglicol), i altres polímers com ara CMC (Carboximetilcel), augmenten la viscositat del medi, cosa que ajuda a crear i mantenir la suspensió dels glòbuls de la fase dispersa.

Capítol 3. Emulsions d'aigua en gasoil

3.1. Introducció

Les emulsions d'aigua en dièsel o gasoil utilitzades en la combustió interna de motors, són combustibles alternatius fàcilment aplicables als vehicles existents. Aquest combustible es defineix com una emulsió d'aigua en dièsel estàndard, combinat amb additius o agents tensioactius específics, que ajuden a estabilitzar el sistema.

Hi ha un interès creixent en l'ús de les emulsions dièsel, i els aspectes ambientals en són el motiu principal. Tal com es comenta a continuació, la presència de l'aigua influeix significativament sobre diversos components de les emissions que es produeixen en els gasos d'escapament, com ara òxids de nitrogen (NO i NO_2), monòxid de carboni (CO), o fum negre i partícules. La presència d'aigua, pot suposar una certa pèrdua en el rendiment del motor, però cal mencionar que el consum de dièsel es redueix apreciablement. Un contingut d'aigua típic de les emulsions dièsel es troba entre un 10 % i un 20%.

Els efectes de les emissions al medi ambient, tan a escala global com local, són d'interès en l'ús de combustibles alternatius. En el sector del transport, l'ús de combustibles renovables és la forma més eficaç de limitar l'augment de CO_2 a l'atmosfera. Pel que fa a l'efecte local de les emissions, l'atenció es centra en els riscos per a la salut i la perillositat de les emissions (NO_x i partícules).

L'ús a gran escala de les emulsions com a combustible, és de gran interès també per a la comunitat de la química de superfície. Considerant l'enorme volum de combustible dièsel que es consumeix en l'actualitat, una substitució de només una fracció de dièsel regular per les emulsions d'aigua en dièsel, comportaria un increment en l'ús dels tensioactius.

L'estabilitat és un requisit imprescindible en aquestes emulsions, que és necessari que es mantinguin estables durant un període de temps específic i en un ampli rang de temperatures.

Pel que fa als requeriments dels tensioactius utilitzats, s'han de cremar fàcilment, evitant la formació de sutge, i no han de contenir sofre ni nitrogen. Per tant, només han de contenir carboni, hidrogen i oxigen, i preferiblement no haurien de tenir anells aromàtics en la seva estructura. Tensioactius no iònics basats en cues d'hidrocarburs alifàtics, com etoxilats d'alcohol, etoxilats d'àcids grassos i esters de sucre d'àcids grassos, són candidats típics, per a la formulació d'emulsions.

3.2. Què són les emulsions d'aigua en gasoil?

Les emulsions d'aigua en dièsel entren en la categoria d'emulsió d'aigua en oli, i són combustibles per a motors dièsel regulars, que presenten com a avantatge la reducció en les emissions d'òxids de nitrogen i de partícules, i que a més, permeten reduir el consum de combustible a causa de la millor

eficiència de combustió. Un altre aspecte important és que les emulsions dièsel poden ser utilitzades sense requerir modificacions del motor.

En aquest apartat, intentarem explicar, a partir de fonts d'informació contrastades, els fonaments teòrics de la influència de l'aigua en les emissions i en l'eficiència de la combustió. En relació a les emissions, si bé és cert que es dona una disminució en les emissions d'òxids de nitrogen i de partícules, també hi ha un increment en les emissions d'hidrocarburs i monòxid de carboni quan el contingut d'aigua en l'emulsió és cada vegada més gran. Pel que fa a l'eficiència de la combustió, s'aconsegueix una millora quan l'aigua està emulsionada amb el dièsel. Això és una conseqüència de les micro-explosions que es produeixen en el si de l'emulsió, que faciliten l'atomització del combustible.

3.3. Avantatges d'utilització

L'interès en les emulsions d'aigua en dièsel es deriva del fet que l'aigua en forma de micro-gotetes aporta certs efectes positius en la combustió del combustible. Les emulsions d'aigua en oli s'han formulat i avaluat per a la majoria de combustibles, des de hidrocarburs lleugers fins als triglicèrids. No obstant, el principal interès rau en les emulsions d'aigua en dièsel. La raó principal d'un major interès en la incorporació d'aigua al dièsel en lloc de a la gasolina és que l'alta temperatura de combustió i l'alta pressió que existeix en els motors dièsel és particularment adequada per a aquest.

Tal com s'ha comentat, l'ús d'emulsions d'aigua en gasoil s'ha demostrat que aporta diversos efectes interessants, com ara la reducció d'òxids de nitrogen (NO_x), de les emissions de sutge, del nombre de partícules en els gasos d'escapament, i també comporta la millora en l'eficiència de combustió.

3.3.1. Reducció de les emissions

La presència d'aigua en els combustibles dièsel provoca una considerable reducció en NO_x i en partícules en suspensió (PM), en les emissions. Probablement, és correcte dir que l'efecte sobre les emissions és la principal raó per la qual hi ha un gran interès en emulsions dièsel avui dia. Està comprovat que un 15% d'aigua en el combustible dièsel pot donar una reducció en òxid de nitrogen (NO_x) en les emissions de fins a 35% en condicions normals. Tal reducció ha estat verificada per diferents autors. (Lawson. A., Bernhardt. W., Park. JW., Afify. EM., Barnaud. F., Fromager. M.).

La mida de les gotes d'aigua en l'emulsió, és a dir, el grau de dispersió de l'aigua, és probablement un factor important per a la emissions. Aquest fet no sembla haver estat estudiat de manera sistemàtica per al gasoil. No obstant això, per a la combustió d'emulsions de combustibles pesats es va trobar que com més fina és la dispersió de l'aigua, és a dir, com més petites són les gotetes d'aigua

en el combustible emulsionat, menor és la quantitat d'aigua que es necessita per obtenir bons resultats en termes de reducció d'emissions de coc.

Per tant, és l'àrea interfacial i no la quantitat incorporada d'aigua la que governa l'eficàcia en la reducció de les emissions. Òbviament, són necessaris bons tensioactius per formular emulsions amb petites gotes d'aigua.

S'ha afirmat també en altres estudis realitzats que, el contingut òptim d'aigua per a la reducció de PM es troba entre un 10% i un 20%. (Cook DH).

3.3.2. Millora de l'eficiència de la combustió

Mitjançant la investigació de combustibles emulsionats amb quantitats variables d'aigua, (Abu-Zaid) va mostrar que la presència d'aigua tenia un efecte positiu sobre l'eficiència de la combustió. Les emulsions eren fetes usant una barreja de dos tensioactius no iònics, Span 80 i Tween 80, com a emulsionants, els quals eren utilitzats en una quantitat combinada de 2 % vol. El tensioactiu Span 80 (sorbitan monooleate), és molt hidròfob, mentre que el Tween 80 (etoxilat sorbitan monooleate) és un tensioactiu molt hidròfil. Generalment s'estableix el fet que una barreja de dos agents tensioactius, un més hidròfob i un de més hidròfil, sovint dona una millor emulsió, degut a l'equilibri entre els balanços hidròfils i lipòfils.

La presència d'aigua i, en particular, la presència de la interfase oli-aigua amb una tensió interfacial molt baixa, condueix a una atomització més fina del combustible durant la injecció. Una fina dispersió del combustible condueix a un major contacte amb l'aire durant el procés de cremada, la qual cosa és òbviament avantatjós per a la combustió.

Quan una emulsió d'aigua en dièsel s'escalfa, l'aigua, que està present en forma de gotetes, es vaporitza en primer lloc, ja que és més volàtil que el dièsel. La vaporització causarà que l'hidrocarbur "exploti" a continuació. Aquest fenomen, conegut amb el nom de microexplosió, ajuda a l'atomització del combustible. La desintegració violenta és beneficiosa per aconseguir una millor barreja de combustible i aire, ja que aquesta barreja, en la capa interfacial serà més gran que en el mateix procés sense microexplosions. El resultat serà que la reacció de combustió i l'eficiència de combustió serà millorada i, per tant, el consum de combustible es redueix.

3.4. Altres tipus d'emulsions

3.4.1. Emulsions dobles

Les emulsions dobles del tipus (oli/aigua/oli) (O/W/O), on l'oli és dièsel, han estat investigades per (Lin i Wang). Es va trobar que la viscositat de les emulsions dobles era més gran que la de les emulsions normals, però la major viscositat no era un problema en l'ús de la formulació com a

combustible. Els beneficis en termes de reducció de les emissions obtinguda amb emulsions d'aigua en dièsel també es van obtenir amb les formulacions (O/W/O).

Les emulsions dobles semblaven donar nivells encara més baixos d'emissions de NO_x i CO que les emulsions normals, encara que les diferències van ser relativament petites.

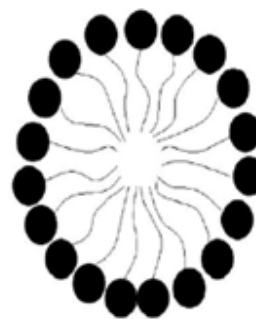
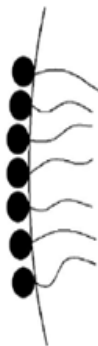
3.4.2. Microemulsions d'aigua en dièsel

Les microemulsions són una alternativa a les emulsions, com un mitjà per incorporar l'aigua en un combustible. Els termes "Microemulsió" i "Emulsió" semblen indicar que aquests sistemes són molt similars, i que només difereixen en la grandària del component dispersat, però no és així.

Hi ha diverses diferències fonamentals entre elles i les característiques més importants dels dos tipus de sistemes es resumeixen a la següent taula.

Taula 3.1. Diferències característiques entre emulsions i microemulsions

Emulsions	Microemulsions
Inestable (acabarà separant-se)	Termodinàmicament estable
Gotetes relativament grans (1-10 μm)	Conjunt de gotes petites (10 nm aprox.)
Sistema relativament estàtic	Sistema altament dinàmic
Moderada superfície interna	Gran superfície interna
Moderada quantitat de tensioactiu	Gran quantitat de tensioactiu necessària
Petita curvatura aigua/oli	La superfície interna aigua/oli pot arribar a ser molt corbada



3.4.3. Emulsions d'aigua en Biodièsel

La majoria de les emulsions d'aigua en combustible es refereixen al dièsel i altres hidrocarburs, però també hi ha altres substàncies que juguen un paper important en relació a les característiques de la combustió i les emissions. Parlem de les emulsions d'aigua en biodièsel.

En un estudi on les emulsions d'oli de palma van ser comparades amb les emulsions del gasoil, es va demostrar que el rendiment del motor, el consum de combustible i la resistència al desgast eren comparables per als dos tipus de combustible (Masjuki.H). Es va trobar que l'aigua al combustible biodièsel (15% d'aigua), va donar inferiors emissions de NO_x i de fum que el biodièsel pur. Això coincideix amb les comparacions de les emissions a partir d'emulsions d'aigua en gasoil i el gasoil pur.

En una sèrie de documents (Crookes) i companys de treball van investigar l'efecte de l'aigua en emulsions de biodièsel i van comparar-ho amb l'efecte de l'aigua al dièsel, en referència als nivells d'emissió. Es va trobar que les emissions de NO_x van ser generalment més baixes en els biodièsel que en dièsel regular, i els valors es van reduir per a ambdós combustibles quan l'aigua era inclosa en forma d'emulsió. Les emissions de CO eren més altes per a les emulsions de biodièsel que per a les emulsions dièsel, encara que tots dos valors van ser baixos.

3.5. Altres tendències en els combustibles

Avui dia hi ha una gran varietat de combustibles alternatius en ús o en diverses etapes d'introducció. A més de les emulsions d'aigua en dièsel, que és el tema principal del qual parlem durant el treball, l'alternativa comprèn una sèrie àmplia de combustibles com els següents:

- Gas hidrogen, gas natural, biogàs, dimetil èter (DME), alcohols com ara metanol i etanol, gas líquat de petroli (GLP), olis vegetals i esters metílics d'àcids grassos, i mesclades d'aquests amb gasolina o dièsel.

Actualment, hi ha un interès creixent en els biocombustibles. Biocombustible és el terme genèric per a tots els combustibles alternatius basats en matèria primera renovable. Com a conseqüència del Protocol de Kyoto de 1997 i la Directiva Europea Parlament 2003 / 30/EC, la recerca de combustibles alternatius renovables és molt àmplia. Els més accessibles avui dia són el biodièsel i l'etanol.

Capítol 4. Ús de les emulsions en els motors dièsel

4.1. Introducció

La combustió de combustible fòssil en motors de dièsel, tan fonamentals per a l'economia mundial, produeix tant emissions de NO_x com de PM. Afortunadament, hi ha una tecnologia que redueix aquestes emissions. Aquesta tecnologia també permet augmentar l'eficiència del combustible i, per tant, reduir les emissions de gas d'efecte hivernacle. La tecnologia que pot proporcionar aquest conjunt de beneficis ambientals i econòmics és la tecnologia de combustible emulsionat.

Tal com hem anat explicant al llarg del treball, una emulsió és una barreja de dues fases líquides immiscibles, una de les quals (la fase interna - aigua i additiu) està dispersa en l'altra (la fase contínua – combustible i additiu). Una emulsió pren les característiques de la fase contínua i, per tant, en el cas que ens ocupa d'emulsions d'aigua en dièsel, les emulsions prenen les característiques del combustible, i no pas de l'aigua.

Com s'ha comentat anteriorment, les emulsions són inherentment inestables, i això implica que, amb el temps, se separaran en dues parts característiques corresponents als materials de les fases dispersa i contínua. Per mantenir la composició d'una emulsió, els agents actius de superfície o "tensioactius" s'incorporen a la seva producció. Aquests agents tensioactius revesteixen les gotes d'aigua distribuïdes en el si de tota la fase contínua (combustible) i impedeixen que les gotes d'aigua s'uneixin i formin coalescència.

4.2. Tecnologia del procés de preparació de l'emulsió

La tecnologia actual permet crear mescles estables de combustibles emulsionats que contenen percentatges variables de contingut d'aigua. La tecnologia d'emulsió pot ser aplicada per unir diversos combustibles base amb aigua, creant una àmplia gamma de productes ambientalment amigables que redueixen la contaminació produïda tant pels òxids de nitrogen (NO_x) com pel PM que es generen durant el procés de combustió.

4.2.1 Components de la producció de combustibles emulsionats

S'han desenvolupat tecnologies i protocols per a la fabricació d'emulsions rendibles i altament estables. La producció d'aquestes emulsions implica l'ús de paquets d'additius químics, un procés de mescla mecànica i el coneixement tècnic. La combinació precisa i l'aplicació d'aquests components permet produir emulsions que són robustes i estables i que poden tolerar l'enorme calor i pressió al qual estan subjectes els combustibles abans de la combustió en un motor a dièsel, en un forn o en un

calder. Les característiques úniques dels combustibles emulsionats només es manifesten si el combustible roman com emulsió quan s'assoleix el punt de combustió. Aquestes tecnologies produeixen de manera fiable combustibles emulsionats estables i de qualitat.

4.2.2. Additius

Els additius són un grup de fórmules líquides que uneixen químicament aigua i productes de petroli per formar emulsions estables. Els additius utilitzats normalment representen de 0,5% a aproximadament un 2% del combustible acabat. S'han desenvolupat diferents combinacions d'additius per a les emulsions de dièsel, fuel, biodièsel i altres.

La formulació dels additius està protegida en certs casos per patents i altres són objecte de secrets comercials. Els additius normalment són líquids relativament barats, de fàcil transport, emmagatzematge i ús. En general tenen una vida útil molt llarga (en alguns casos fins a un any).

4.2.3. Unitats de barreja

Les unitats de mescla que es requereixen per a la producció d'emulsions de dièsel, fuel, biodièsel o altres residuals del petroli són àmpliament diferents en disseny i aplicació. No obstant això, una característica comuna és que són relativament barates, senzilles de fabricar i operen amb un requeriment mínim de servei i manteniment.

Les unitats de mescla normalment són fabricades per companyies d'enginyeria de reputació i, igual que en el cas dels tensioactius, estan protegides en certs casos per patents i secrets comercials. Les unitats de mescla són en general unitats automàtiques i autònomes que consten d'una diversitat de mescladors, motors, bombes, mesuradors i injectors, en els quals es processen aigua, un combustible base i additius, per tal d'obtenir l'emulsió.

En el procés de producció de combustibles emulsionats, un ordinador mesura, i controla diversos paràmetres operatius, incloent temperatura, pressió, taxes de flux i variables del motor. Si qualsevol dels paràmetres es desvia dels límits operatius prefixats, una alarma ho notificarà a l'operador.

4.3. Procés de combustió de les emulsions

Els combustibles emulsionats són una barreja de combustibles líquids tradicionals (com el dièsel), i aigua. Aquests combustibles emulsionats es fabriquen amb un combustible base i aigua mitjançant l'"enllaç químic" dels additius i en passar els líquids a través de la unitat de mescla.

L'emulsió obtinguda s'anomena emulsió de fase oliosa, quan l'aigua és present com gotes de mida microscòpica distribuïdes en tota la base del combustible. Com a resultat, l'emulsió final té moltes de les característiques físiques del seu combustible base (figura 4.1).

En el cas d'emulsions de fase aquosa que tenen un contingut superior d'aigua, passa el contrari i el combustible base se suspèn com gotes microscòpiques en l'aigua. Com a resultat, l'emulsió final pot tenir característiques de maneig similars a l'aigua.

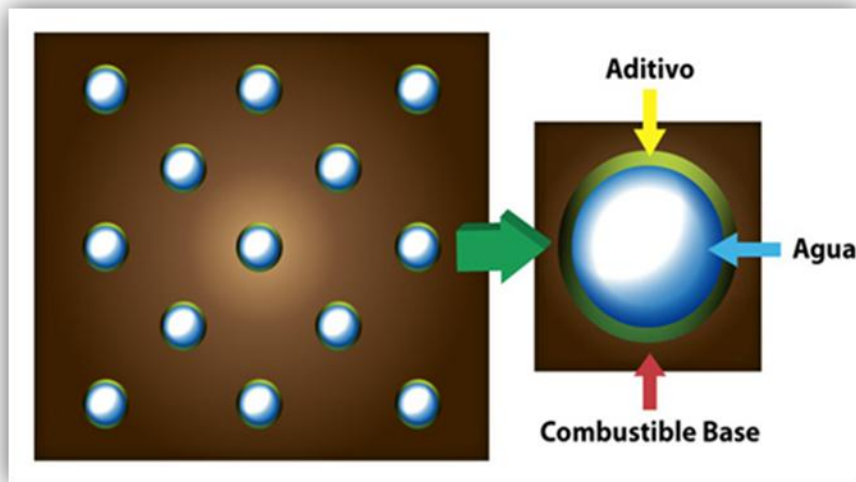


Figura 4.1. Il·lustra una emulsió de fase oliosa. Observem gotes d'aigua que han estat emulsionades. Cada molècula d'aigua està envoltada per l'additiu i rodejada de combustible.

4.3.1. Perquè l'aigua funciona després de la combustió?

La combustió de qualsevol hidrocarbur produeix una quantitat significativa d'aigua en forma de vapor a causa de la reacció de l'hidrogen que conté el combustible amb l'oxigen de l'aire.

De fet, segons el tipus de combustible, la massa d'aigua que es produeix durant la combustió pot ser major que la massa de la font de combustible que es crema. En altres paraules, la tecnologia de combustible emulsionat només altera la seqüència en la qual s'introdueix l'aigua en la combustió.

La reacció de combustió del metà il·lustra això. Químicament, el procés de combustió consisteix en una reacció entre el metà i l'oxigen de l'aire. Aquesta reacció química produeix diòxid de carboni (CO₂) i aigua (H₂O), a més d'una gran quantitat d'energia.



Aquest exemple proporciona una il·lustració simplificada ja que freqüentment hi ha altres elements presents com ara nitrogen en l'aire i altres components del combustible (sofre, nitrogen...).

4.3.2. Perquè l'aigua treballa abans de la combustió?

Es poden obtenir mescles estables de combustibles emulsionats que continguin diferents percentatges d'aigua. La tecnologia d'emulsió atomitza millor el combustible mitjançant la vaporització d'aigua, permetent una combustió més freda i més completa (figura 4.2).

En emulsions dièsel, les micro-partícules d'aigua són arrossegades al combustible a través d'un procés de mescla d'alta fricció que fa servir additius per unir molecularment l'aigua i el dièsel junts en una emulsió estable. Les emulsions són la única tecnologia de combustible que simultàniament redueix tant les emissions de NO_x com de material particulat (PM). El NO_x tèrmic es redueix per l'efecte de refredament de l'aigua i el PM es redueix pels canvis cinètics en la combustió.

El contingut d'aigua i l'estabilitat dels combustibles emulsionats produeixen les seves característiques úniques de combustió.



Figura 4.2. Emulsions com a mecanisme per a la reducció d'emissions.

Combustible base:

Quan un combustible base es ruixa a la cambra de combustió (sigui un motor dièsel, una caldera de vapor o un forn), s'atomitza en gotes que tenen una mida de 20 a 100 micròmetres. Com que únicament pot cremar la superfície de cada gota de combustible exposada a l'aire, les gotes de combustible líquid de major grandària no es cremen completament i això fa que el carbó que no es crema es dipositi en les superfícies de la cambra de combustió o bé s'emeti com partícules en els gasos d'escapament. Això redueix l'eficiència tèrmica general i augmenta les emissions contaminants (figura 4.3).

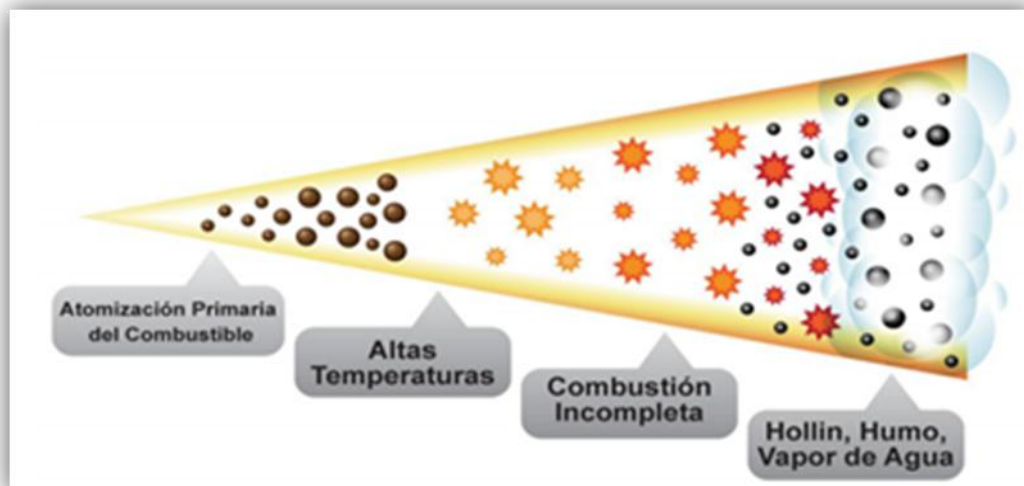


Figura 4.3. Mecanisme de combustió d'un combustible base.

Combustible emulsionat:

A diferència del combustible base, quan les gotes de combustible emulsionades es ruixen a la cambra de combustió, s'atomitzen per segon cop com a resultat de la violenta transformació del seu contingut d'aigua en vapor. Aquesta transformació d'aigua en vapor trenca el combustible que envolta aquesta aigua en gotes molt menors (figura 4.4).

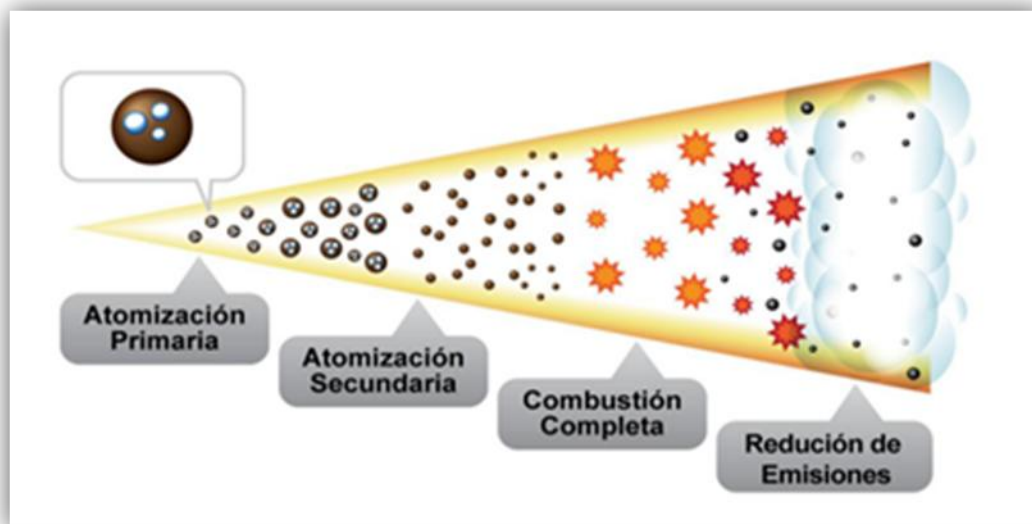


Figura 4.4. Mecanisme de combustió d'un combustible emulsionat.

Les gotes més petites impliquen una superfície total de contacte amb l'aire molt més gran, cosa que millora de manera significativa l'eficiència de la combustió. Aquesta característica de combustió única dels combustibles emulsionats és coneguda comunament com "atomització secundària".

Un efecte secundari de l'aigua que es transforma en vapor, és que les temperatures pic de combustió es redueixen, el que es tradueix en una menor formació d'emissions NO_x . Els canvis en la cinètica de combustió també redueixen de manera significativa les emissions de PM que resulten d'una combustió incompleta.

Capítol 5. El control de qualitat en els combustibles

5.1. Què és el control de qualitat?

El control de qualitat és un procés que s'utilitza per assegurar un cert nivell de qualitat en un producte o servei. Pot incloure qualsevol de les accions que una empresa consideri necessàries per establir el control i la verificació de certes característiques d'un producte o servei. Molt sovint, es tracta d'una anàlisi i comprovació detallada de la qualitat dels productes, o dels resultats dels serveis. L'objectiu fonamental d'aquest procés és garantir que els productes o serveis compleixen amb els requisits i característiques específiques, com ara la fiabilitat, la seguretat, el respecte mediambiental, etc...

Les empreses que participen en el control de qualitat solen tenir un equip de treballadors que es dediquen a provar un determinat nombre de productes o observar serveis que s'estiguin duent a terme. En general, els productes o serveis que s'examinen es trien a l'atzar. L'objectiu de l'equip de control de qualitat és identificar productes o serveis que no compleixin amb les normes especificades de qualitat. Si s'identifica un problema, el treball d'un equip de control de qualitat pot implicar suspendre la producció o el servei fins que el problema hagi estat corregit.

5.2. Control de qualitat en combustibles

En el cas concret del nostre projecte, i referent per tant al control de qualitat de combustibles, la legislació és la que marca la pauta i guió a seguir, establint els límits de determinats paràmetres, els quals han de ser controlats estrictament per evitar ser sobrepassats.

Tal com s'ha anat mostrant durant el projecte, tant amb l'elecció del tema a estudiar com en el seu desenvolupament, el compromís i el respecte del medi ambient és actualment un dels aspectes més importants a tenir en compte en el desenvolupament de qualsevol activitat o servei. És per això, que ja des de fa temps, s'han establert una gran varietat de normatives referents a aquest aspecte. Un dels objectius fixats en matèria de medi ambient és aconseguir arribar a nivells de qualitat de l'aire que no produeixin un impacte negatiu important en la salut humana i el medi ambient, ni suposin un risc per a aquests.

Pel que fa als combustibles, l'empresa encarregada de la fabricació del producte és responsable de controlar el compliment de la normativa, a fi d'evitar la sortida al mercat d'un producte que no compleixi les especificacions. El control de qualitat del producte es pot fer de manera autònoma, però també a través de laboratoris acreditats, dedicats exclusivament a l'anàlisi d'aquests productes, seguint normatives estrictes.

A nivell Europeu, la normativa que cal seguir és la EN 590:2004, i a nivell estatal l'equivalent, seria el RD 61/2006, actualment modificat pel RD 1088/2010, els quals explicarem a continuació, detallant la informació que considerem més rellevant en relació al nostre projecte.

5.2.1. Especificacions de determinats combustibles (RD 61/2006)

En el Real Decret 61/2006 es determinen les especificacions de gasolines, gasoils, fueloils i gasos líquuats de petroli, i es regula l'ús de determinats bio carburants. Concretant, farem referència només a les especificacions tècniques del gasoil d'automoció (classe A), destinat a ser utilitzat en vehicles equipats amb un motor dièsel.

Amb la finalitat de complir amb les Directives Europees de cada producte, cada Comunitat Autònoma, adoptarà les mesures que cregui necessàries per controlar mitjançant mostres les especificacions tècniques dels productes. Els mostres es realitzaran amb suficient freqüència, i amb les garanties de que les mostres analitzades siguin representatives del total del combustible examinat.

A continuació es presenta una taula on es detallen les especificacions tècniques del gasoil d'automoció (classe A):

Taula 5.1. Especificacions tècniques del gasoil automoció classe A

Característiques	Unitats	Límits (1)		Mètodes d'assaig		
		Mínim	Màxim	EN 590 (2)	ASTM	UNE (5)
Número de Cetà		51	-	EN ISO 5165 EN 15195(6)	D613	UNE EN ISO 5165 UNE EN 15195
Índex de Cetà		46	-	EN ISO 4264	D4737	UNE EN ISO 4264
Densitat a 15°C	Kg/m ³	820	845	EN ISO 3675 EN ISO 12185	D4052	UNE EN ISO 3675 UNE EN ISO 12185
Hidrocarburs aromàtics policíclics (3)	%m/m	-	8	EN 12916		UNE EN 12916
Contingut en Sofre (4)	mg/Kg	-	10	EN ISO 20846 EN ISO 20844		UNE EN ISO 20846 UNE EN ISO 20844
Destil·lació	°C			EN ISO 3405	D86	UNE EN ISO 3405
65% Recollit		250	-			
85% Recollit		-	350			
95% Recollit		-	360			
Viscositat 40°C	mm ² /s	2	4,5	EN ISO 3104	D445	UNE EN ISO 3104
Punt d'inflamació	°C	>55		EN ISO 2719	D93	UNE EN ISO 2719
Punt d'obstrucció de filtre fred	°C			EN 116		UNE EN 116
Hivern (Oct-Març)		-	-10			
Estiu (Abril-Set)		-	0			
Residu carbonós	%m/m	-	0,30	EN ISO 10370	D4530	UNE EN ISO 10370
Lubricitat 60°C	µm	-	460	EN ISO 12156		UNE EN ISO 12156
Contingut en aigua	mg/Kg	-	200	EN ISO 12937		UNE EN ISO 12937
Contaminació Total (Partícules sòlides)	mg/Kg	-	24	EN 12662		UNE EN 12662
Contingut en cendres	%m/m	-	0,01	EN ISO 6245	D482	UNE EN ISO 6245
Corrosió làmina de coure (3h 50°C)	Escala	-	Classe1	EN ISO 2160	D130	UNE EN ISO 2160
Estabilitat a la Oxidació	g/m ³ Hores	- 20(7)	25	EN ISO 12205	D2274	UNE EN ISO 12205
Color			2		D1500	
Transparència i Brillantor			Compleix		D4176	
Contingut en FAME (8)	% v/v		7			UNE EN 14078

- (1) Els valors indicats en l'especificació són «valores reals». Per determinar els valors límit, s'han usat els termes del document EN ISO 4259 «Petroleum products - Determination and application of precision data in relation to methods of test».
- (2) S'han tingut en compte els especificats en la norma UNE-EN 590, podent, no obstant, adaptar-se altres mètodes analítics, sempre que aquests ofereixin, al menys, la mateixa exactitud i el mateix nivell de precisió que els especificats en la norma citada.
- (3) Definit com els hidrocarburs aromàtics totals menys els hidrocarburs monocromàtics.
- (4) Per a la determinació fins a 10 ppm de sofre, s'utilitzaran indiferentment les EN ISO 20846 i EN ISO 20884.
- (5) Els mètodes d'assaig a aplicar seran els corresponents a la última versió publicada.
- (7) Aquesta norma només s'aplicarà quan el gasoil A contingui més del 2% v/v de FAME. En cas de modificació de la norma, s'aplicarà segons el disposat en la última versió publicada.
- (8) Es recomana afegir additius antioxidants al FAME pur que aportin un efecte similar al de 1.000 mg/kg de BHT (butil hidroxitoluen) amb el propòsit de preservar les propietats de estabilitat a la oxidació. El FAME complirà la norma UNE-EN 14214.

Capítol 6. Paràmetres a determinar

6.1. Introducció

En principi, atenent al que estableix la normativa, cal dur a terme la determinació d'una àmplia varietat de paràmetres, per realitzar un control de qualitat estricte. Tenint en compte, però, les limitacions en les que ens trobem per falta d'equips específics per dur a terme moltes de les determinacions al nostre laboratori, hem decidit dur a terme l'anàlisi de tres paràmetres bàsics, un dels quals no és característic de les especificacions mostrades, però que també ens pot ser útil per avaluar la similitud de comportament entre les emulsions (nou combustible) i el gasoil pur. Pensem que la determinació dels tres paràmetres escollits (densitat, viscositat, i tensió superficial), en un rang de temperatures variat (de 10 °C a 90°C), ens proporcionarà dades d'interès i suficientment significatives per poder fer un estudi comparatiu dels diferents combustibles obtinguts. Sempre serem fidels a les normatives, i ens guiarem pels mètodes existents.

La viscositat, la densitat i la tensió superficial són tres paràmetres que regulen la formació de les gotes en la cambra de combustió.

- Una injecció correcta significa que hi hagi una bona atomització del combustible dins la cambra de combustió. Diferents autors com (Abolle et al. (2009) i He et al. (2008)) mostren la relació o influència de les propietats físiques dels combustibles en la injecció, en la combustió i en les emissions del motor. Altres autors com (Shu et al. (2008)) destaquen concretament, la importància de la tensió superficial en la formació de les gotes i la combustió.
- Una atomització inadequada produeix una combustió incompleta en un motor dièsel d'injecció directa, tenint un impacte important en les emissions i l'eficiència del motor (Mohamed i Selim 2009).
- Una viscositat elevada fa que la injecció del combustible dins la cambra de combustió sigui en forma de raig en comptes de produir-se una polvorització repartida per dins el cilindre. Això implica una combustió incompleta, generant fum negre i fomenta el desenvolupament de dipòsits de partícules a la cambra de combustió. Els motors dièsel actuals tenen sistemes d'injecció bastant sensibles a canvis de la viscositat del carburant (Balat 2008).

Per tant, podem concloure com a síntesi, que és molt important que els valors de la densitat, la viscositat i la tensió superficial de les emulsions siguin valors propers als del gasoil d'automoció per tal de garantir una combustió adequada i un rendiment apropiat del motor.

Per poder determinar les propietats físiques de les emulsions (densitat, viscositat i tensió superficial) és necessari escollir un mètode específic per fer les mesures de cada un d'aquests paràmetres. Per a l'obtenció de la densitat i la viscositat les normes UNE 400311-2 (1998) i la UNE

400313 (1998) estableixen, respectivament, la utilització d'un densímetre i un viscosímetre. Tots dos mètodes són factibles d'utilitzar per a les emulsions i tenen una precisió acceptable en el rang de temperatures a mesurar (de 10 °C a 90 °C).

Per determinar la tensió superficial existeixen multitud de mètodes basats en principis físics diferents. Entre tots ells, no hi ha un mètode específic normalitzat per al cas de les emulsions i per tant, ha estat necessari escollir el que hem cregut que és millor per fer la mesura de la tensió superficial de les emulsions en el rang de temperatures necessari (10°C – 90°C). El mètode escollit per mesurar la tensió superficial de les emulsions entre el interval de temperatures de 10 °C a 90 °C, ha estat el mètode de pressió de la gota, ja que disposàvem de l'aparell adient per dur a terme les mesures.

6.2. Densitat

La densitat és la quantitat de massa continguda en un determinat volum. És una característica física intrínseca del material. Matemàticament, s'expressa:

$$\rho = m/v$$

on ρ és la densitat, m és la massa, i v és el volum.

La densitat d'un material varia amb la temperatura i la pressió. Aquesta variació acostuma a ser petita per a sòlids i líquids, però molt més gran per als gasos. L'augment de la pressió sobre un material disminueix el volum del material i per tant augmenta la seva densitat. L'augment de la temperatura d'una substància (amb algunes excepcions) disminueix la seva densitat a causa de l'augment del seu volum.

Per mesurar la densitat s'ha utilitzat un conjunt de densímetres o hidròmetres calibrats amb intervals de mesura 0,7-0,8, 0,8-0,9 i 0,85-0,95 kg/m³. Tal i com s'ha explicat, es segueix el mètode de la norma UNE 400311-2 (1998).

6.3. Viscositat

La viscositat es pot definir com la mesura de la resistència que ofereix un fluid a fluir. Segons (Krisnangkura et al. (2006)), la viscositat es pot considerar com la integral de les forces d'interacció entre les molècules. Quan s'aplica calor a un líquid, el conjunt de les molècules poden lliscar unes sobre altres amb més facilitat, i per tant el líquid es torna més fluid i menys viscos.

Per a la mesura de la viscositat s'han utilitzat viscosímetres tipus Cannon-Fenske de les sèries 50, 100 i 150, respectivament. Aquests viscosímetres permeten mesurar la viscositat tant de les emulsions com del gasoil d'automoció dins dels temps de mesura establerts per la norma UNE

400313 (1998). Aquests viscosímetres van ser calibrats pel fabricant i les constants de calibratge vénen certificades amb l'instrument.

La viscositat cinemàtica (μ) s'obté de l'expressió següent:

$$\mu = t C_0(T)$$

on t és el temps de flux expressat en segons i $C_0(T)$ és la constant de calibratge del viscosímetre en funció de la temperatura de treball.

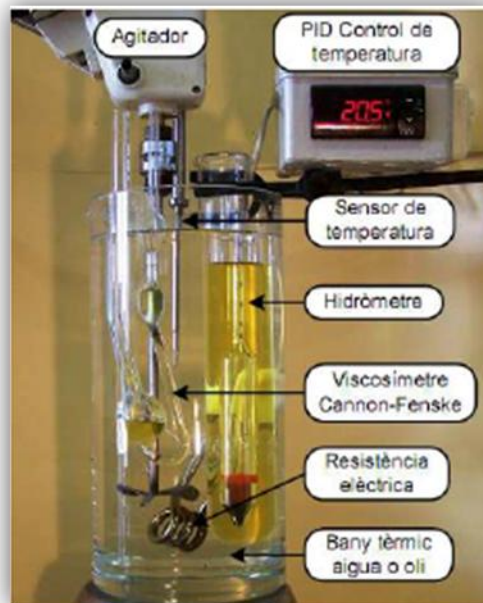


Figura 6.1. Bany amb control de temperatura on es duen a terme les mesures de densitat i viscositat.

Les mesures de la densitat i de la viscositat es realitzen en un mateix bany equipat amb un control estable i precís de la temperatura. Per fer les mesures s'utilitza un sensor de temperatura connectat a un regulador PID digital. El bany tèrmic està equipat amb una resistència elèctrica connectada al regulador i un agitador per homogeneïtzar la temperatura del bany.

6.4. Tensió Superficial

La tensió superficial és una propietat física d'un líquid causada per les forces de cohesió entre les seves molècules (Lee et al. (2009); Gianino (2006)). A l'interior d'un líquid, una molècula és atreta per totes les que l'envolten; aquestes forces s'anomenen forces de cohesió. A l'interior del líquid, l'efecte total d'aquestes forces és nul, però en la superfície les forces que atreuen les molècules a l'interior del líquid no poden ser neutralitzades per les molècules de la part superior perquè no existeixen.

Com a conseqüència d'aquest efecte, els líquids tendeixen a ocupar la menor superfície lliure possible. Així, per exemple, una gota adopta una forma esfèrica perquè a igual volum li correspon la menor superfície. A la figura 6.2 es mostren les forces de cohesió que s'originen en un líquid, i podem observar que a la interfície (líquid - aire) les forces de cohesió són nul·les.

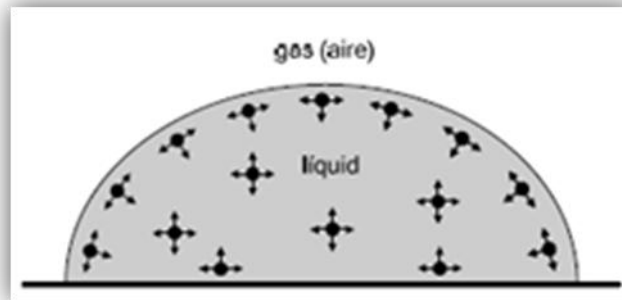


Figura 6.2. Mostra les forces de cohesió que s'originen en la interfase líquid – aire en una gota.

Així, doncs, aquesta tendència de les superfícies lliures a contraure's és conseqüència de la tensió superficial, que és una força que actua tangencialment a la superfície lliure del líquid. La tensió superficial és la força per unitat de longitud al llarg de la pel·lícula superficial d'un líquid, que fa que la pel·lícula es comporti com una làmina elàstica (Lee et al. (2009)).

Tal i com s'ha esmentat anteriorment, la tensió superficial juga un paper important en l'atomització del combustible dins la cambra de combustió. Per tant, és necessari que les emulsions tinguin uns determinats valors de tensió superficial perquè es produeixi una combustió correcta. Cal tenir en compte que la tensió superficial és altament dependent de la temperatura.



Figura 6.3. Mostra a la fotografia de l'esquerra l'aparell utilitzat per mesurar la tensió superficial, i a la dreta, el bany amb control de temperatura on es duen a terme les mesures.

Les mesures de la tensió superficial es realitzen en un bany equipat amb un control estable i precís de la temperatura. Per fer les mesures s'utilitza un aparell específic que treballa pel mètode de pressió de bombolla.

El tensiòmetre de pressió de bombolla produeix bombolles de gas (aire) a una velocitat constant i les bufa a través d'un capil·lar de radi conegut que se submergeix en el líquid de la mostra. La pressió a l'interior de la bombolla va augmentant, i el valor màxim s'obté quan la bombolla té la forma completament hemisfèrica i el radi correspon exactament al radi del capil·lar.

La figura 6.4 mostra els passos en el procés de formació de bombolles i el canvi corresponent de radi de la bombolla.

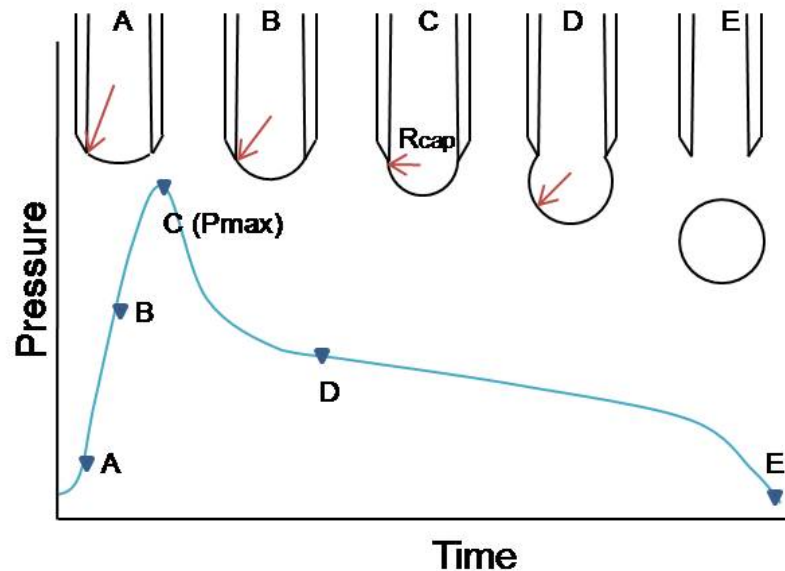


Figura 6.4. Mostra el canvi de la pressió durant la formació de bombolles, representat gràficament com una funció del temps.



Capítol 7. Procediment experimental

7.1. Introducció

La part experimental del projecte és la que ens permet aprofundir en el seu contingut de manera pràctica, i la que, segons el meu punt de vista, és més important.

He fixat clarament l'objectiu de la meva recerca en el procés per obtenir una emulsió estable d'aigua i gasoil. Un cop feta la recerca bibliogràfica, la qual ens ha permès endinsar-nos en el coneixement teòric del tema i ens ha donat criteris a tenir en compte en la recerca experimental, abordem el procés de preparació de l'emulsió. Ens proposem obtenir una emulsió que sigui estable amb el temps, i que tingui propietats similars al gasoil, pel que fa al seu comportament com a combustible dels motors actuals. Al mateix temps, cal tenir en compte que per motius mediambientals i econòmics, cal buscar estabilitat amb la mínima quantitat de tensioactius possible.

El procediment experimental que s'ha dut a terme consisteix en dos grans àmbits de recerca:

- ✓ Preparació de les emulsions i anàlisi (observació) de la seva estabilitat i homogeneïtat.
- ✓ Comparació de les propietats de les emulsions "òptimes" obtingudes, amb les propietats del gasoil mesurant 3 paràmetres bàsics en el comportament dels combustibles dins els motors: densitat, viscositat i tensió superficial.

MATERIAL I REACTIUS:

Aigua destil·lada;	Agitadors magnètics;	Microscopi;
Tensioactius;	Buretes;	Viscosímetre;
Gasoil;	Balança;	Densímetres;
Pipetes;	Vasos de precipitats;	Tensiòmetre;
Erlenmeyers;	Provetes;	

7.2. Preparació de les emulsions i observació de la seva estabilitat i homogeneïtat

Inicialment, el procés de preparació de les emulsions es va fixar seguint les següents etapes:

- Dissolució del tensioactiu hidrofílic (Tween 80) amb aigua. "SOLUCIÓ A"
- Dissolució del tensioactiu hidrofòbic (Span 80) amb gasoil. "SOLUCIÓ B"
- Mescla de les dues solucions. Deixem caure gota a gota i amb agitació constant la solució A sobre la solució B.
- Observació dels resultats obtinguts.
 - Visualment (presència d'una sola fase)
 - Microscòpicament (observació de petites gotes d'aigua dins la fase de gasoil majoritària)
 - Estabilitat (temps)

Aplicant aquest procediment, s'han realitzat diverses proves. A partir de l'observació de les característiques de les emulsions obtingudes, i per tal d'anar acotant la manera més òptima d'obtenir una emulsió amb les característiques desitjades, s'ha decidit anar modificant algunes de les condicions per aconseguir millorar les característiques de l'emulsió obtinguda. A continuació s'expliquen les proves dutes a terme.

PROVA 1:

- **Composició:** 95 % gasoil + 4 % aigua + 1 % tensioactius (0,5 % Span 80 i 0,5 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** Observació d'una mescla homogènia d'aspecte similar al gasoil, d'una sola fase a simple vista, però cap apreciació al microscopi.
- **Estabilitat:** Sense haver transcorregut 24 hores, l'emulsió ja presentava dues fases, amb l'aigua dipositada al fons de l'ermeneyer.
- **Conclusió:** Crec necessari augmentar tant la concentració d'aigua com la de tensioactius.



Figura 7.1. Fotografia obtinguda de l'emulsió realitzada com a prova 1

PROVA 2:

Tenint en compte les conclusions obtingudes a la prova 1, es decideix augmentar la concentració de tensioactius, i també lleugerament la de l'aigua.

- **Composició:** 93 % gasoil + 5 % aigua + 2 % tensioactius (1 % Span 80 i 1 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** Observació d'una mescla homogènia d'aspecte similar al gasoil, d'una sola fase a simple vista, i amb una coloració una mica més blanquinosa. Aconsegüim veure algunes gotes d'aigua al microscopi, però de poc interès, degut a la poca quantitat i a la seva mida.
- **Estabilitat:** Al mateix dia, ni 3 hores després, la emulsió ja es presenta inestable. Com es pot observar a la figura 7.2, la mescla presenta dues fases.
- **Conclusió:** Seguint el mateix criteri que en la prova 1, penso que cal provar d'augmentar la concentració de tensioactius, deixant fixa la mateixa concentració d'aigua.



Figura 7.2. Fotografia de l'emulsió Prova 2 on podem apreciar les dues fases diferenciades.

PROVA 3:

Tenint en compte les conclusions obtingudes a la prova anterior, es decideix augmentar la concentració de tensioactius.

- **Composició:** 92 % gasoil + 5 % aigua + 3 % tensioactius (1,5 % Span 80 i 1,5 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** Observació d'una mescla homogènia d'aspecte similar al gasoil, d'una sola fase a simple vista, i amb una coloració més blanquinosa. Pel que fa a l'observació microscòpica, detecto la presència d'alguna gota però poc significativa i de poc interès.
- **Estabilitat:** Al mateix dia, l'emulsió es manté estable, però no l'endemà.
- **Conclusió:** Aquesta prova ens permet observar que l'estabilitat es veu augmentada proporcionalment a la concentració de tensioactius.

PROVA 4:

Tot i que sabem que per motius ambientals i econòmics no és convenient l'addició d'una quantitat elevada de tensioactius a la mescla, de manera excepcional, provem d'augmentar-ne la concentració fins a valors més elevats, amb l'objectiu d'observar quins efectes té en l'emulsió obtinguda.

- **Composició:** 90 % gasoil + 5 % aigua + 5 % tensioactius (2,5 % Span 80 i 2,5 % Tween 80).
Observo que a diferència de les anteriors proves, la solució A, on dissolem el tensioactiu Tween 80 amb aigua, costa bastant de dissoldre.
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** A simple vista, l'emulsió sembla correcta, encara que no presenta un aspecte tan blanquinós com les dues proves anteriors (aspecte característic d'una bona emulsió). Pel que fa a l'observació microscòpica, detecto la presència d'alguna gota però poc significativa i de poc interès.

- **Estabilitat:** Al mateix dia, l'emulsió es manté estable, i també els dies següents. A primer cop d'ull, sembla que l'emulsió presenti una sola fase, però amb una observació més acurada, s'aprecia un sediment blanquinós a la part inferior.
- **Conclusió:** L'emulsió guanya amb estabilitat però tenim l'inconvenient de la quantitat elevada de tensioactiu.

PROVA 5:

Atenent a les observacions fetes fins al moment, i valorant els resultats, decideixo augmentar la quantitat d'aigua dins la mescla, pensant que això ens ajudarà a la formació i observació microscòpica de l'emulsió.

- **Composició:** 90 % gasoil + 7 % aigua + 3 % tensioactius (1,5 % Span 80 i 1,5 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** A simple vista, l'emulsió sembla correcta, i presenta un aspecte blanquinós, tal com les proves 2 i 3 realitzades. A més, l'observació al microscopi té molt més èxit, ja que s'observen varies gotetes d'aigua dins la fase de gasoil. Podem prendre algunes mesures de les gotes a l'observar amb el microscopi amb els objectius de 400 i de 1000 augments.
- **Estabilitat:** Al mateix dia, l'emulsió es manté estable, però no els següents dies. A primer cop d'ull, sembla que l'emulsió presenti una sola fase, però amb una observació més acurada, s'aprecia un sediment blanquinós a la part inferior.
- **Conclusió:** Sembla evident que tant les observacions com l'estabilitat són millors que en les proves anteriors, però mantinc la meua intenció de buscar estabilitat amb la mínima quantitat de tensioactius possible.

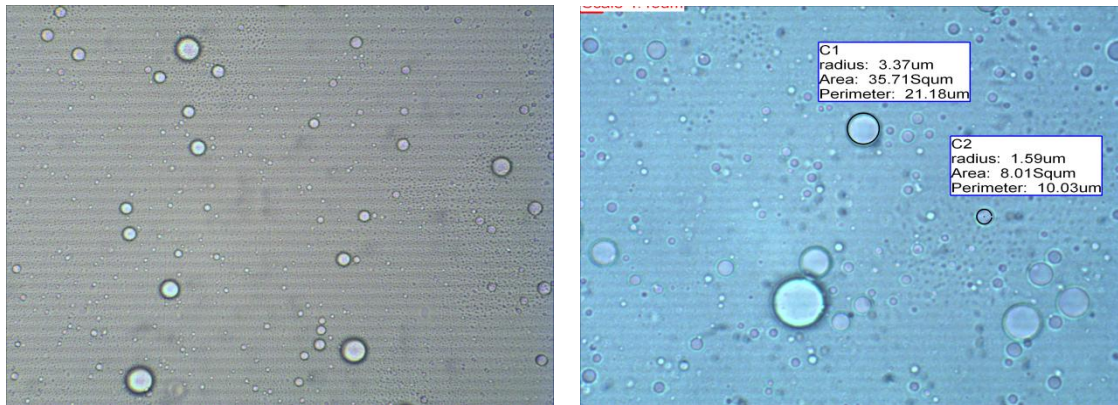


Figura 7.3. A l'esquerra: Fotografia de l'observació microscòpica a 400 augments de l'emulsió realitzada com a Prova 5 on podem apreciar petites bombolles d'aigua disperses en el medi majoritari (gasoil). A la dreta: fotografia de l'observació amb l'objectiu de 1000 augments, on mesurem el radi d'alguna de les bombolles (1,59 i 3,37 micròmetres).

A partir de les observacions extretes de les proves realitzades fins ara, arribo a la conclusió que cal seguir treballant per tal de buscar l'estabilitat de les emulsions amb la mínima quantitat possible de tensioactius. És per això, que decideixo seguir fent proves, mantenint la quantitat de tensioactius, però augmentant de manera considerable la quantitat d'aigua.

7.2.1. Augment del percentatge d'aigua en la composició de les emulsions

PROVA 6:

Decideixo augmentar considerablement la concentració d'aigua a la mescla.

- **Composició:** 82 % gasoil + 15 % aigua + 3 % tensioactius (1,5 % Span 80 i 1,5 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** A simple vista, l'emulsió sembla correcta, i presenta l'aspecte blanquinós i lletós característic. L'observació al microscopi és satisfactòria i similar a la prova anterior, però aquesta vegada s'observen més quantitat de gotetes d'aigua dins la fase de gasoil, segurament degut a l'augment de la quantitat d'aigua. Podem prendre algunes mesures, a l'observar amb els objectius de 400 i de 1000 augments.

- **Estabilitat:** L'estabilitat segueix sent un problema ja que l'emulsió continua sent insuficientment estable, i amb menys de 24 hores presenta símptomes d'inestabilitat.
- **Conclusió:** L'augment de la concentració d'aigua en l'obtenció de l'emulsió, es veu clarament en l'observació microscòpica, on la quantitat de gotes d'aigua disperses augmenta considerablement.

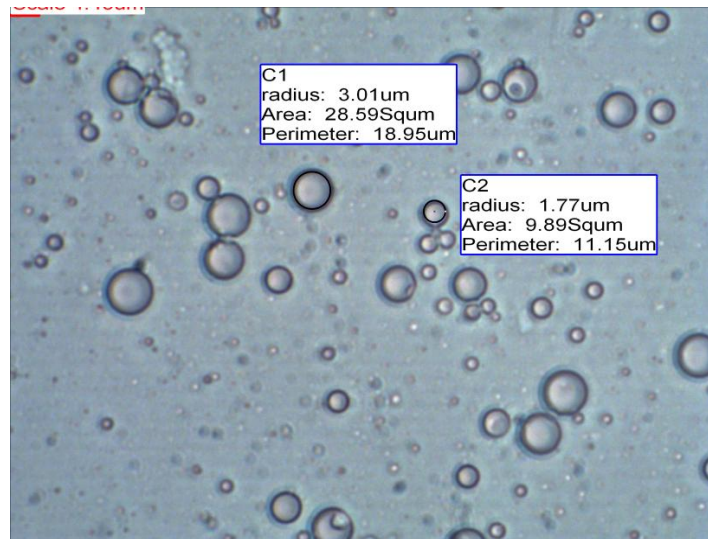


Figura 7.4. Fotografia de l'observació microscòpica a 1000 augments de l'emulsió realitzada com a Prova 6 on podem apreciar gran quantitat de bombolles d'aigua disperses en el gasoil. Mesurem el radi d'alguna de les bombolles (1,77 i 3,01 micròmetres).

PROVA 7:

Partint de les conclusions extretes de la prova anterior, i tenint en compte les observacions positives, decideixo dur a terme una prova amb la mateixa concentració d'aigua, però disminuint a un 2% la concentració de tensioactius.

- **Composició:** 83 % gasoil + 15 % aigua + 2 % tensioactius (1 % Span 80 i 1 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** L'emulsió presenta bon aspecte, "lletós", i de les fotos obtingudes arribem a la conclusió que l'emulsió és prou bona.
- **Estabilitat:** Pel que fa a l'estabilitat, s'observen dues fases al cap de menys de 3 hores.

- **Conclusió:** Com a aspecte positiu, destaquem que la fase inferior, no és del tot transparent, sinó que també té aspecte blanquinós (segurament la separació de la mescla no sigui del tot completa).

Decideixo mirar de dur a terme el procés de preparació de l'emulsió de diferents maneres per tal d'observar si s'aprecia alguna diferència segons el procés de preparació. Així que, fixant les mateixes concentracions de tensioactius, gasoil i aigua, vario les velocitats d'agitació i d'addició.

- ✓ **7A:** Velocitat d'agitació **baixa**. Velocitat d'addició **baixa**
- ✓ **7B:** Velocitat d'agitació **baixa**. Velocitat d'addició **ràpida**
- ✓ **7C:** Velocitat d'agitació **mitja**. Velocitat d'addició **baixa**
- ✓ **7D:** Velocitat d'agitació **ràpida**. Velocitat d'addició **ràpida**

Les observacions realitzades, em porten a pensar que potser el millor sigui una addició lenta i una agitació forta, però, tot i així, no hi ha cap de les proves dutes a terme que es mantingui estable al dia següent. En totes les fotos realitzades al microscopi de les diferents emulsions, s'observen algunes diferències entre elles, però semblen poc significatives.

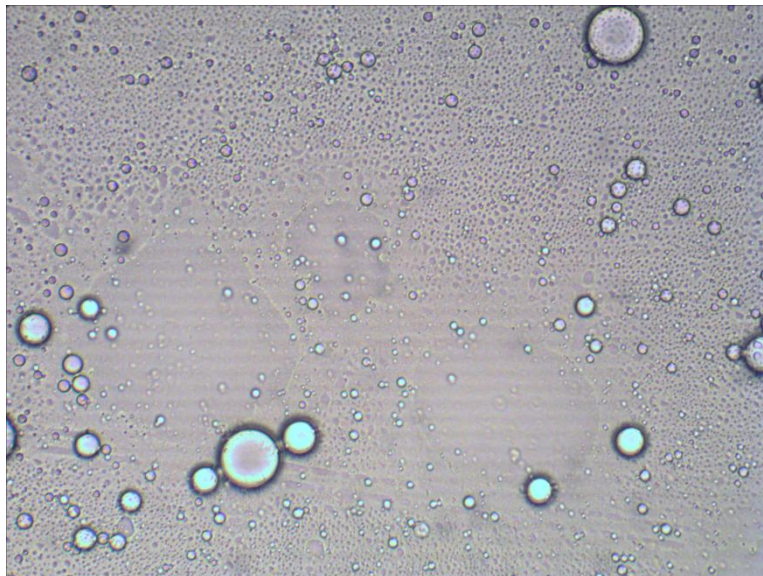


Figura 7.5. Fotografia de l'observació microscòpica a 400 augments d'una de les emulsions realitzada com a Prova 7 on podem apreciar gran quantitat de bombolles d'aigua disperses en el gasoil.

PROVA 8:

Atenent a les observacions positives obtingudes en les dues últimes proves 6 i 7, decideixo dur a terme una prova augmentant fins a un 20 % la concentració d'aigua, i mantenint a un màxim d'un 2% la concentració de tensioactius.

- **Composició:** 78 % gasoil + 20 % aigua + 2 % tensioactius (1 % Span 80 i 1 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 1000 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** L'emulsió presenta bon aspecte, "lletós". Les fotos obtingudes em fan pensar que l'emulsió és prou bona degut a la gran quantitat de gotes d'aigua disperses en el gasoil.
- **Estabilitat:** Pel que fa a l'estabilitat, s'observen dues fases al cap de menys de 24 hores.
- **Conclusió:** Com a aspecte positiu, destaquem que la fase inferior, no és del tot transparent, sinó que també té aspecte blanquinós (segurament la separació de la mescla no sigui del tot completa).

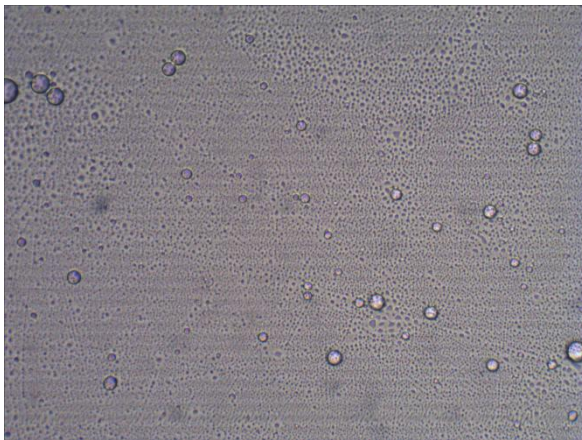
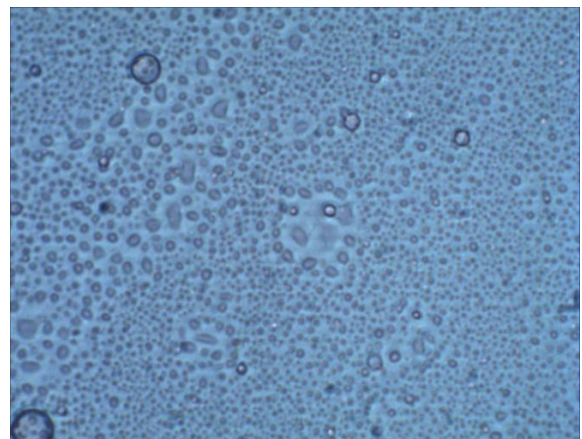


Figura 7.6. A l'esquerra: Fotografia de l'observació microscòpica a 400 augments de l'emulsió realitzada com a Prova 8 on podem apreciar gran quantitat de micro- bombolles d'aigua disperses en el gasoil. A sota: fotografia de l'observació amb l'objectiu de 1000 augments de la mateixa prova 8.



Decidim observar com es comporta aquesta mateixa emulsió (prova 8) després d'un procés d'agitació el dia després de la seva preparació. S'observa com l'emulsió es forma ràpidament altra

vegada. L'observació visual és bona, i la microscòpica presenta algunes petites diferències respecte a l'observació inicial del dia de la preparació, encara que també sembla correcta. Ara sembla com si hi hagués una formació en grups de les bombolles d'aigua dins el gasoil, com el raïm.

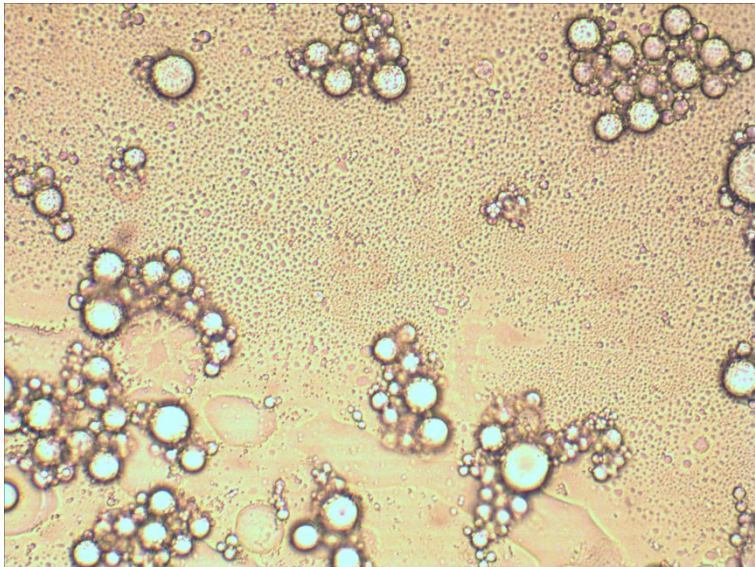


Figura 7.7. Fotografia de l'observació microscòpica a 400 augments de l'emulsió realitzada com a Prova 8, després d'un procés d'agitació el dia després de la seva preparació. S'aprecien les bombolles d'aigua disperses en el gasoil, algunes agrupades.

Arribats a aquest punt, observo clarament que les emulsions amb quantitats d'aigua d'un 15 o 20 %, es formen de manera correcta, ja que les fotos amb el microscopi així ho demostren, però tinc algun problema pel que fa a l'estabilitat de les emulsions. Realitzo una nova recerca d'informació, i penso en com millorar o modificar alguns aspectes relacionats amb la preparació de l'emulsió.

Alguns dels aspectes que podríem mirar d'aplicar per observar si s'aprecien millores en el procés d'obtenció d'una emulsió estable es detallen a continuació:

- Augment de la velocitat d'agitació.
- Variació de la temperatura.
- Utilització d'ultrasons.
- Preparació de les emulsions addicionant concentracions diferents de tensioactius entre ells (més proporció de Span 80 que de Tween 80 o a l'inrevés).
- Observar com es comporten les emulsions fetes els dies anteriors davant un procés d'agitació.

7.2.2. Augment de la velocitat d'agitació en el procés de preparació de les emulsions

Duc a terme més proves, canviant algunes de les condicions. Per una banda agito amb la màxima potència disponible amb la placa agitadora, i per altra, vario les concentracions relatives dels tensioactius, fent que siguin diferents entre elles.

PROVA 9:

Tal com he comentat en les conclusions de les proves realitzades fins ara, decideixo mantenir unes concentracions d'aigua elevades (10%, 15% o 20 %), i variar la relació entre les concentracions de cada un dels tensioactius, procurant que siguin diferents entre elles.

- **Composició:** 82 % gasoil + 15 % aigua + 3 % tensioactius (2 % Span 80 i 1 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 2500 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** L'aspecte visual de l'emulsió sembla bo, i les fotos de l'observació microscòpica, també ho semblen. S'aprecien gran quantitat de bombolles.
- **Estabilitat:** Pel que fa a l'estabilitat, sembla millorada. S'observen dues fases, però molt menys diferenciades entre elles. S'aprecia un cert grau d'homogeneïtat en l'emulsió.
- **Conclusió:** Obtinc bones sensacions tan pel que fa a l'aspecte visual com a l'observació microscòpica, però a la setmana següent, l'emulsió ja presenta separació de les seves fases.

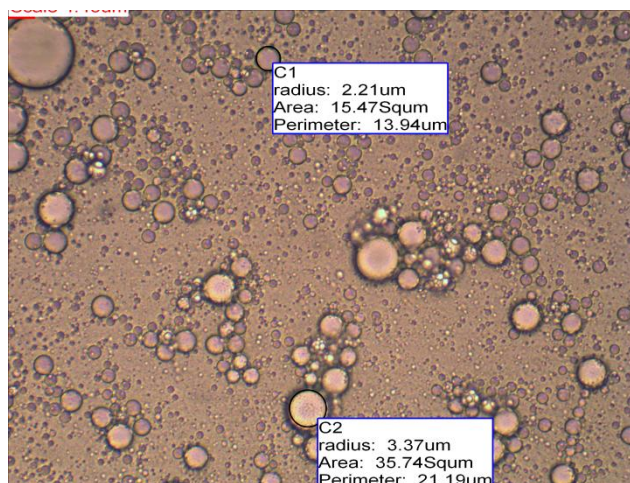


Figura 7.8. Fotografia de l'observació microscòpica a 400 augments de l'emulsió realitzada com a Prova 9 on podem apreciar gran quantitat de micro-bombolles d'aigua disperses en el gasoil, i on en mesurem alguna d'elles (2,21 i 3,37 micròmetres de radi).

PROVA 10:

Seguint el mateix raonament que en la prova anterior, mantinc la mateixa concentració d'aigua (15%), però augmento la concentració de tensioactius, mantenint la diferència entre ells.

- **Composició:** 80 % gasoil + 15 % aigua + 5 % tensioactius (3 % Span 80 i 2 % Tween 80).
- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 2500 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.
- **Observacions:** L'aspecte visual de l'emulsió sembla bo, i les fotos de l'observació microscòpica, també ho semblen. S'aprecien gran quantitat de bombolles.
- **Estabilitat:** Pel que fa a l'estabilitat, sembla millorada. S'observen dues fases, però molt menys diferenciades entre elles. S'aprecia un cert grau d'homogeneïtat en l'emulsió.
- **Conclusió:** Obtinc bones sensacions tan pel que fa a l'aspecte visual com a l'observació microscòpica, però a la setmana següent l'emulsió ja presenta separació de les seves fases. Tenint en compte que els resultats obtinguts són pràcticament idèntics que a la prova 9, podem afirmar que un percentatge elevat de tensioactius no sembla imprescindible per obtenir una bona emulsió.

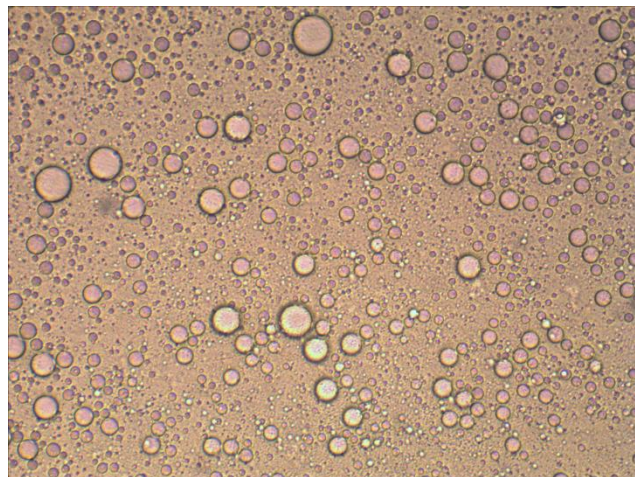


Figura 7.9. Fotografia de l'observació microscòpica a 400 augments de l'emulsió realitzada com a Prova 10

Com a valoració positiva de les dues últimes proves realitzades (proves 9 i 10), cal comentar que l'aspecte visual al cap d'uns dies és diferent a la resta de les proves realitzades. S'observen 3 fases:

- ✓ Una fase a la part inferior. Sediment blanquinós.
- ✓ Una fase intermèdia. També blanquinosa però menys intensa.
- ✓ Una fase superior. Molt fina.

Al mateix temps observo que amb una agitació simple, ràpidament la solució adopta el seu estat inicial d'aspecte blanquinós característic d'una emulsió homogènia.

Arribat a aquest punt, decideixo fer un segon punt i a part en el procediment experimental, i tractar d'arribar a algunes conclusions. Faig un repàs de totes les proves realitzades fins al moment, i constato que segueixo tenint problemes pel que respecte a l'estabilitat de les emulsions.

7.2.3. Variació de les concentracions relatives dels tensioactius

Considerant que els resultats obtinguts encara no són prou satisfactoris, duc a terme una nova recerca d'informació per tal de trobar la manera de que l'emulsió sigui estable. Decideixo realitzar alguna prova més, amb el convenciment de que és important variar les concentracions relatives dels dos tensioactius i intentant limitar a un 2 % la concentració màxima.

PROVA 11:

Realitzo la Prova 11, de tres maneres diferents, canviant el % d'aigua en cada cas, però mantenint la concentració i proporció de tensioactius.

- **Composició:**

11 A: 88 % gasoil + 10 % aigua + 2 % tensioactius (1,3 % Span 80 i 0,7 % Tween 80).

11 B: 83 % gasoil + 15 % aigua + 2 % tensioactius (1,3 % Span 80 i 0,7 % Tween 80).

11 C: 78 % gasoil + 20 % aigua + 2 % tensioactius (1,3 % Span 80 i 0,7 % Tween 80).

- **Procediment:** Agitació durant 10 minuts a 2500 rpm i posteriors 10 minuts de repòs.

- **Observacions:** Les tres emulsions semblen estables al final del dia, i també els dies següents, ja que no s'evidencia separació de fases. Pel que fa a l'observació microscòpica, les tres proves realitzades permeten obtenir bones fotografies.
- **Estabilitat:** Si ens hi fixem bé, s'observen les tres fases de les que hem parlat anteriorment, amb una petita línia superficial més aviat transparent (similar al gasoil), una fase clara i majoritària central, i un petit sediment blanquinós. D'igual manera que anteriorment, amb un simple joc de canell puc agitar l'erlenmeyer, i l'emulsió adopta el seu aspecte inicial.
- **Conclusions:** Mirant de trobar altres aspectes que em puguin ser útils de cara al desenvolupament del projecte, he volgut comparar imatges de mostres després d'uns minuts de repòs, o bé just després d'haver-les agitat i s'observen diferències entre elles. En el primer cas la foto presenta una repartició més homogènia de les bombolles, mentre que just després de la seva agitació, s'observen grups de micro-bombolles agrupades.

Considerant com a bones, o “millors” aquestes últimes proves, i tenint en compte la variable de la diferent concentració dels tensioactius, (addicionant més SPAN 80 que TWEEN 80), procuro afinar encara més en la recerca de l'emulsió estable.

Torno a fer recerca d'informació, i arribo a algunes conclusions que ens podrien ser útils per tal de dur a terme un procediment millorat per a l'obtenció de les emulsions.

- Per una banda, seria convenient provar com es veu afectada l'estabilitat a diferents temperatures (nevera, ambient o estufa).
- Podria ser útil l'ús d'un homogeneïtzador, aparell adequat per fer emulsions; O si més no, incrementar la velocitat d'agitació fins a unes 10000 rpm o 15000 rpm.
- Caldria evitar el fenomen de la coalescència.
- Es podria dur a terme l'addició de la mescla “aigua + Tween 80” amb una bomba peristàltica (60 mL/min).

D'un document sobre l'estudi del comportament de les emulsions d'aigua i gasoil dut a terme per (M. T. Ghannam i M. Y. E. Selim) obtinc una taula on es fa referència a condicions a tenir en compte en la preparació de les emulsions.

Taula 7.1. Estudi de M. T. Ghannam i M. Y. E. Selim. Comportament de les emulsions d'aigua i gasoil.

EMULSIÓ (Gasoil/Aigua)	VEL. AGITACIÓ (rpm)	TEMPS AGITACIÓ (min)	TENSIOACTIU (%)	ESTABILITAT
90/10	15000	2	0,2	4 setmanes
80/20	15000	10	0,2	10 dies
80/20	15000	10	1,0	4 setmanes
70/30	20000	30	1,7	1 setmana
60/40	20000	30	2,0	4 hores
50/50	20000	30	2,0	1 hora

7.2.4. Variació del procediment dut a terme per a l'agitació

A partir de les dades de la taula, crec poder afirmar que les conclusions obtingudes amb el procediment experimental dut a terme fins ara, les puc considerar com a bones. He constatat que l'agitació ha de ser forta, i l'addició de tensioactius no necessàriament ha de superar el 2 % per obtenir períodes d'estabilitat de fins a 4 setmanes.

Decideixo prendre com a exemple les dues emulsions que segons la taula són estables durant 4 setmanes, seguint les condicions descrites per a la seva preparació.

Preparo amb una batedora, amb la qual puc agitar a moltes més revolucions, dues noves emulsions, les quals corresponen a les proves 12 i 13, respectivament, que es diferencien en el % d'aigua i en la concentració de tensioactius.

PROVA 12:

Preparo 500 mL de la solució per tal d'aproximar-me a nivells de volum que en un futur necessito per dur a terme la segona part del procés experimental i veure com es comporta la mostra.

- **Composició:** 450 mL Gasoil + 50 mL Aigua + 0,5% tensioactius (0,3% S80 i 0,2% T80)
- **Procediment:** Preparo la mescla de gasoil amb Span 80, i la mescla d'aigua amb Tween 80 per separat, i ho addiciono tot al vas d'agitació, on agito amb la batedora.

- **Observacions:** L'observació visual és bona inicialment.
- **Estabilitat:** Al cap d'una estona ja s'observen dues fases ben diferenciades.
- **Conclusions:** No obtinc els resultats esperats pel que fa a l'estabilitat.

PROVA 13:

- **Composició:** 400 mL Gasoil + 100 mL Aigua + 1,0% tensioactius (0,7% S80 i 0,3% T80)
- **Procediment:** Preparo la mescla de gasoil amb Span 80, i la mescla d'aigua amb Tween 80 per separat, i ho addiciono tot al vas d'agitació, on agito amb la batedora.
- **Observacions:** L'observació visual és bona inicialment i similar a la prova anterior. Sembla que aquesta presenti millor aspecte.
- **Estabilitat:** L'estabilitat es veu molt millorada en aquest cas, i la mescla adopta l'aspecte blanquinós i homogeni característic d'una bona emulsió.
- **Conclusions:** Sembla que l'emulsió presenti aspecte i estabilitat bons, però a la setmana següent, observem com la mostra s'ha separat en 4 fases.



Figura 7.10. Procediment seguit per a la preparació de les emulsions 12 i 13. A la fotografia de l'esquerra veiem dos vasos de precipitats (un amb la mescla gasoil – S80 i l'altre amb la mescla aigua – T80) i el recipient de mescla buit. A la fotografia de la dreta, hem ajuntat els components i ens disposem a agitar amb la batedora.

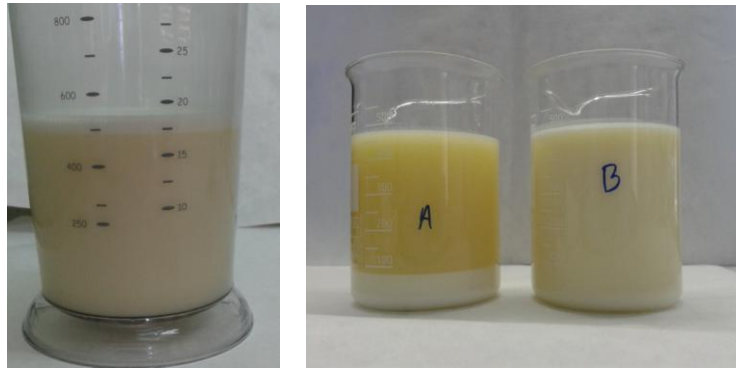


Figura 7.11. Continuació del procediment seguit per a la preparació de les emulsions 12 i 13. A l'esquerra, ja podem veure la mescla emulsionada i amb bon aspecte. I finalment observem el comportament de les dues emulsions al cap de poques hores de la seva preparació, on s'aprecia la diferència entre les emulsions 12 i 13.

De les dues últimes proves realitzades, on esperàvem obtenir bons resultats, i similars entre ells degut a les semblances en la preparació i proporcions de reactius utilitzats, anotem les següents observacions:

Visualment les dues mostres (proves 12 i 13) segueixen un patró semblant. S'observen quatre fases, però s'aprecien diferències pel que fa a les mides de cada fase en cada mostra.

- Fase 1 (Superior): sembla clar que és gasoil.
- Fase 2 (Central): sembla l'emulsió en sí i és la part majoritària.
- Fase 3 (Capa blanquinosa): molt fina.
- Fase 4 (Inferior): sembla clar que és aigua.

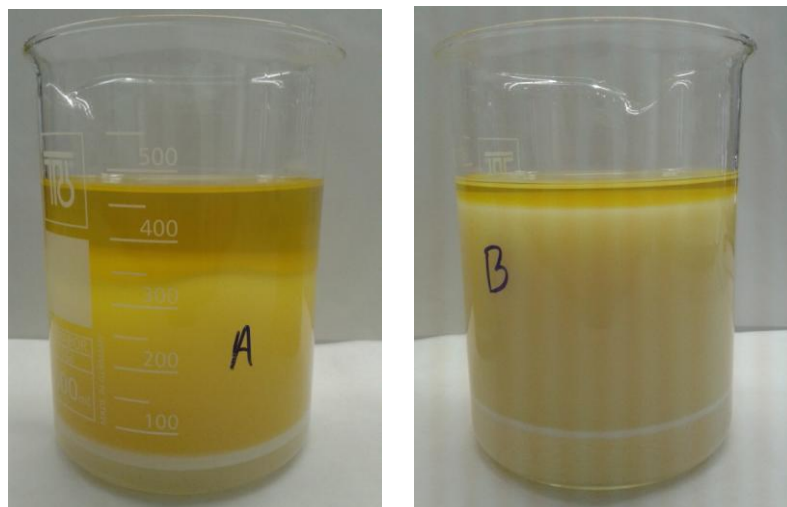


Figura 7.12. Fotografies de les emulsions A i B corresponent a les proves realitzades com a 12 i 13.

Decideixo fer una observació microscòpica de les diferents fases de la mostra realitzada com a prova 13, exceptuant la petita capa blanquinosa. Tant la fase superior (gasoil) com la fase central (emulsió), presenten les bombolletes característiques de l'observació microscòpica, però en el cas de la capa inferior (aigua), no s'observa res.

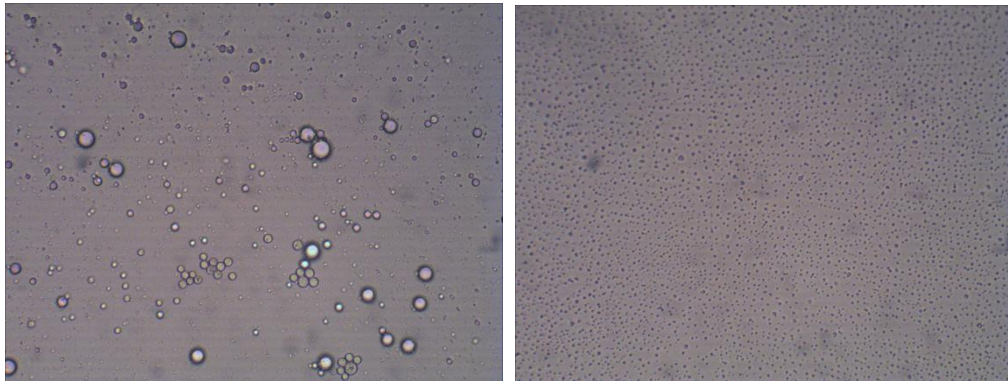


Figura 7.13. D'esquerra a dreta veiem primer la foto corresponent a la fase superior (gasoil), i a la dreta la fase central (emulsió), on s'observen gran quantitat de micro-bombolles.

Observem que, d'igual manera que en els altres casos estudiats, amb un simple procés d'agitació, l'emulsió adopta novament el seu aspecte característic blanquinós i homogeni.

Realitzem tot seguit un procés d'agitació, primer suaument i posteriorment enèrgicament (amb la batedora), per veure com es comporta la mostra. L'observació microscòpica ens permet veure certes diferències. Una comparativa fotogràfica de la prova 13, ens permet comparar com es comporta la mostra en el procés de reformació de l'emulsió després d'agitar-la suaument o de manera més enèrgica. Visualment, l'aspecte semblava més bo posterior a un procés d'agitació fort, però les fotografies realitzades amb el microscopi mostren el contrari. En la foto realitzada després d'una agitació suau, la distribució de les micro-bombolles presenta una distribució més homogènia.

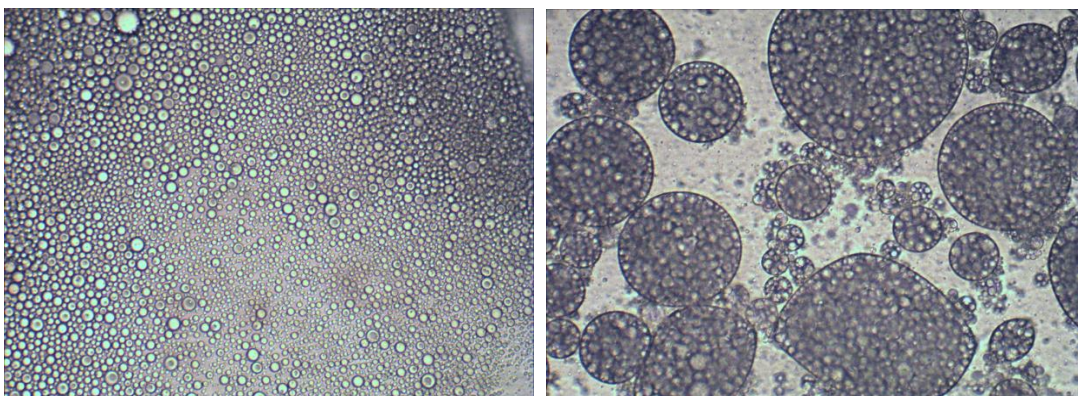


Figura 7.14. A l'esquerra, fotografia de l'observació microscòpica després d'un procés d'agitació suau. A la dreta fotografia de l'observació microscòpica després d'un procés d'agitació més enèrgic.

Un parell de setmanes més tard, observo novament l'aspecte que presenten les emulsions 12 i 13 després del repòs. Altre cop podem observar les quatre fases, potser en el cas de la mostra 13 no s'aprecia tan clarament la fase superior (gasoil).

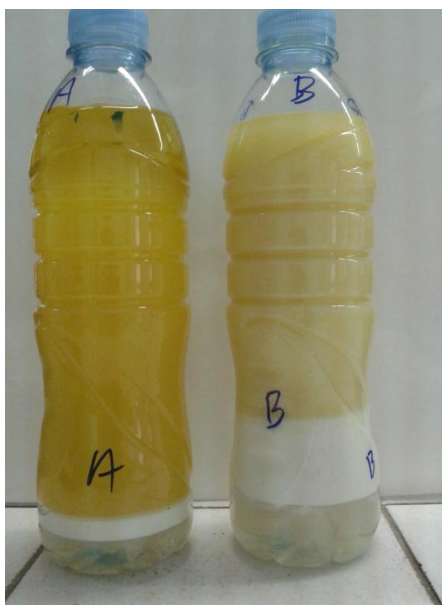


Figura 7.15. Fotografia de les emulsions (prova 12 i 13) després del repòs durant dues setmanes.

A partir de tota la informació obtinguda fins al moment, decidim realitzar un quadre resum per detallar i comparar totes les proves realitzades, i així decidir amb quina o quines mostres continuar treballant per determinar algun dels paràmetres característics en el control de qualitat de combustibles.

Taula 7.2. Resum de les proves fetes

	% Gasoil	% Aigua	%S80	%T80	Procediment	Observacions	Estabilitat
Prova 1	95	4	0.5	0.5	10' / 1000 rpm	Aspecte visual similar al gasoil. Cap apreciació al microscopi	< 24 h
Prova 2	93	5	1	1	10' / 1000 rpm	Aspecte visual similar al gasoil. Apreciació al microscopi de poc interès	<24 h
Prova 3	92	5	1.5	1.5	10' / 1000 rpm	Aspecte visual similar al gasoil. Apreciació al microscopi de poc interès	<24 h
Prova 4	90	5	2.5	2.5	10' / 1000 rpm	Aspecte visual similar al gasoil. Apreciació al microscopi de poc interès	Estable durant dies
Prova 5	90	7	1.5	1.5	10' / 1000 rpm	Observació microscòpica bona (400 i 1000 augments)	24h
Prova 6	82	15	1.5	1.5	10' / 1000 rpm	Aspecte blanquinós. Observació al microscopi bona. Gran quantitat de gotetes d'aigua dins la fase de gasoil.	<24 h
Prova 7	83	15	1	1	10' / 1000 rpm	Aspecte "lletós". Fotos bones.	<3h
Prova 8	78	20	1	1	10' / 1000 rpm	Aspecte "lletós". Fotos bones.	<24 h
Prova 9	82	15	2	1	10' / 2500 rpm	Aspecte bo. Fotos bones.	Millorada. Dues fases, menys diferenciades
Prova 10	80	15	3	2	10' / 2500 rpm	Aspecte bo. Fotos bones. S'aprecien gran quantitat de bombolles.	Millorada. Dues fases, menys diferenciades
Prova 11A	88	10	1.3	0.7	10' / 2500 rpm	Aspecte bo. Les tres proves permeten obtenir bones fotografies.	Estabilitat millorada.
11 B	83	15	1.3	0.7			Separació de fases no tan evident.
11C	78	20	1.3	0.7			Observem tres fases.
Prova 12	90	10	0.3	0.2	2' / 15000 rpm	L'observació visual és bona inicialment.	Observem ràpidament dues fases ben diferenciades
Prova 13	80	20	0.7	0.3	5' / 15000 rpm	L'observació visual és bona inicialment. Presenta millor aspecte.	Aspecte blanquinós i homogeni característic d'una bona emulsió.

7.2.5. Variació del procediment dut a terme per a la preparació de l'emulsió

Després dels resultats obtinguts, mostrats a la taula resum 7.2, i veient els problemes repetitius pel que fa a l'estabilitat de les emulsions obtingudes, s'ha dut a terme una nova recerca bibliogràfica. Aquesta, ens ha servit per trobar informació molt útil en referència al procés de preparació d'emulsions: el factor fonamental a tenir en compte per preparar i obtenir una bona emulsió rau en el valor HLB de l'emulsió.

Tal com s'ha explicat en el capítol 2, el valor HLB (Balanç Hidròfil Lipòfil) és un valor característic de cada emulsió, i per tant, cal buscar experimentalment, quin valor és l'òptim per cada tipus d'emulsió.

A partir d'aquí, decideixo reorientar la línia del procediment experimental, prenent com a criteri fonamental el valor HLB, per tractar d'obtenir les emulsions estables. En aquest procediment, anem variant els percentatges de tensioactius (tenint com a referència el valor HLB), de gasoil i d'aigua fins a aconseguir les emulsions desitjades.

El procediment a seguir es detalla a continuació:

- ✓ Es parteix de dos tensioactius amb valors HLB coneguts:
 - Tween 80 (HLB= 15). Tensioactiu A
 - Span 80 (HLB =4,3). Tensioactiu B
- ✓ Es preparen mescles dels dos tensioactius, calculant quines proporcions de cada un són necessàries per obtenir els valors de HLB desitjats.
- ✓ S'aplica la següent fórmula per trobar els percentatges de cada un necessaris per obtenir el valor esperat:

$$\%(A) = ((HLB_x - HLB_B) / HLB_A - HLB_B) * 100$$

$$\%(B) = 100 - \%A$$

On,

HLB_x és el valor HLB desitjat.

HLB_B és el valor de Span 80.

HLB_A és el valor de Tween 80.

- ✓ Un cop preparades les mescles de tensioactius, s'utilitzen en el següent pas de preparació de les emulsions, on es barregen amb aigua i gasoil, aplicant la fórmula següent:

$$2g \sum EM (HLB x) + 20 g \text{ Gasoil} + 28 g \text{ Aigua} \quad (\text{Fórmula 1})$$

On,

$\sum EM$ indica la barreja d'emulgents o tensioactius.

EMULSIONS AMB PERCENTATGE FIX DE GASOIL I AIGUA (40/56) I AMB HLB VARIABLE (7-11)

Pensant que el valor de HLB adequat per a la meva emulsió es trobava entre 7 i 11, preparo 5 emulsions per observar com es comporten cada una d'elles segons el valor de HLB:

HLB 7) $2g \sum EM (HLB 7) + 20 g \text{ Gasoil} + 28 g \text{ Aigua}$

HLB 8) $2g \sum EM (HLB 8) + 20 g \text{ Gasoil} + 28 g \text{ Aigua}$

HLB 9) $2g \sum EM (HLB 9) + 20 g \text{ Gasoil} + 28 g \text{ Aigua}$

HLB 10) $2g \sum EM (HLB 10) + 20 g \text{ Gasoil} + 28 g \text{ Aigua}$

HLB 11) $2g \sum EM (HLB 11) + 20 g \text{ Gasoil} + 28 g \text{ Aigua}$

Taula 7.3. Emulsions amb percentatge fix de gasoil i aigua (40/56) i amb HLB variable (7-11)

	% Gasoil	% Aigua	% S80	% T80
HLB 7	40	56	3,0	1,0
HLB 8	40	56	2,6	1,4
HLB 9	40	56	2,2	1,8
HLB 10	40	56	1,9	2,1
HLB 11	40	56	1,5	2,5

Observo les proves realitzades a les 24 hores de la seva preparació, i també durant els dies següents. Les cinc proves realitzades presenten bon aspecte, però observo que l'emulsió amb valor HLB = 10 és la que més estable es presenta durant els dies següents a la seva preparació.

Donant com a bo el valor de HLB 10, decideixo modificar les proporcions de la fórmula, per tal d'observar com es comporten les emulsions si variem els percentatges de cada component.

EMULSIONS AMB HLB 10 I PERCENTATGES VARIABLES DE GASOIL I AIGUA

Preparo les següents emulsions, variant les proporcions de gasoil i l'aigua. També disminueixo en alguns casos el percentatge de tensioactiu:

- a) 2g Σ EM (HLB10) + 38 g Gasoil + 10 g Aigua
- b) 1g Σ EM (HLB10) + 39 g Gasoil + 10 g Aigua
- c) 1g Σ EM (HLB10) + 29 g Gasoil + 20 g Aigua
- d) 2g Σ EM (HLB10) + 10 g Gasoil + 38 g Aigua
- e) 1g Σ EM (HLB10) + 10 g Gasoil + 39 g Aigua
- f) 1g Σ EM (HLB10) + 20 g Gasoil + 29 g Aigua

Taula 7.4. Emulsions amb HLB 10 i percentatges variables de gasoil i aigua

	% Gasoil	% Aigua	% S80	% T80
HLB 10	76	20	1,9	2,1
HLB 10	78	20	0,9	1,1
HLB 10	58	40	0,9	1,1
HLB 10	20	76	1,9	2,1
HLB 10	20	78	0,9	1,1
HLB 10	40	58	0,9	1,1

A les 24 hores de la seva preparació totes les emulsions presenten dues fases diferenciades, excepte les emulsions (d i e). Tot i així, descartem aquestes dues emulsions perquè la quantitat de gasoil és massa petita pel que realment ens interessa.

EMULSIONS AMB PERCENTATGE FIX DE GASOIL I AIGUA (56/40) I AMB HLB VARIABLE (4,3-11)

Tenint en compte que el que busquem és fabricar una emulsió on hi hagi més quantitat de gasoil que d'aigua, decideixo canviar les proporcions de la fórmula 1, aplicant-la de manera que la quantitat de gasoil sigui superior a la de l'aigua:

$$2g \sum EM (HLB x) + 28 g \text{ Gasoil} + 20 g \text{ Aigua} \quad (\text{Fórmula 2})$$

Cal buscar novament quin valor HLB és l'adequat al aplicar aquest canvi. Així que amb les mescles de tensioactius preparades, preparo un seguit de noves emulsions, i observo com es comporten a les 24 hores i als dies següents. Amb aquest canvi, he observat com es comporten les emulsions en el rang HLB de 4,3 a 11:

HLB 4,3) **2g \sum EM (HLB 4,3) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

HLB 5) **2g \sum EM (HLB 5) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

HLB 6) **2g \sum EM (HLB 6) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

HLB 7) **2g \sum EM (HLB 7) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

HLB 8) **2g \sum EM (HLB 8) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

HLB 9) **2g \sum EM (HLB 9) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

HLB 10) **2g \sum EM (HLB 10) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

HLB 11) **2g \sum EM (HLB 11) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua**

Taula 7.5. Emulsions amb percentatge fix de gasoil i aigua (56/40) i amb HLB variable (4,3-11)

	% Gasoil	% Aigua	% S80	% T80
HLB 4,3	56	40	4,0	0
HLB 5	56	40	3,7	0,3
HLB 6	56	40	3,4	0,6
HLB 7	56	40	3,0	1,0
HLB 8	56	40	2,6	1,4
HLB 9	56	40	2,2	1,8
HLB 10	56	40	1,9	2,1
HLB 11	56	40	1,5	2,5

L'emulsió amb millor aspecte és la de valor HLB 5, la qual es manté estable els dies següents.

EMULSIONS AMB HLB 5 I PERCENTATGES VARIABLES DE GASOIL I AIGUA

D'igual manera que anteriorment, i donant per bo el valor HLB 5, intento observar com es comporten les emulsions si en modifiquem les proporcions d'algun dels components. Disminució de tensioactius, augment d'aigua, o de gasoil.

Preparo:

5.1) 1g ΣEM (HLB 5) + 29 g Gasoil + 20 g Aigua (Disminueixo l'emulgent)

5.2) 1g ΣEM (HLB 5) + 39 g Gasoil + 10 g Aigua (Disminueixo l'emulgent i l'aigua)

5.3) 2g ΣEM (HLB 5) + 38 g Gasoil + 10 g Aigua (Mantinc l'emulgent i disminueixo l'aigua)

Taula 7.6. Emulsions amb HLB 5 i percentatges variables de gasoil i aigua

	% Gasoil	% Aigua	% S80	% T80
(5.1) HLB 5	58	40	1,85	0,15
(5.2) HLB 5	78	20	1,85	0,15
(5.3) HLB 5	76	20	3,70	0,30

Després de les 24 hores, només l'emulsió 5.3 segueix sent estable, cosa que indica que la quantitat o percentatge total de tensioactius és important per mantenir l'emulsió estable.

EMULSIONS DEFINITIVES

A partir d'aquí, i seguint el mateix patró de la fórmula 2 on la quantitat de gasoil és superior a la de l'aigua, preparo 4 emulsions les quals presenten respectivament un (10%, 20%, 30% i 40% d'aigua).

EMULSIÓ A) 2g ΣEM(HLB 5) + 43 g Gasoil + 5 g Aigua (10% Aigua)

EMULSIÓ B) 2g ΣEM(HLB 5) + 38 g Gasoil + 10 g Aigua (20% Aigua)

EMULSIÓ C) 2g Σ EM(HLB 5) + 33 g Gasoil + 15 g Aigua (30% Aigua)

EMULSIÓ D) 2g Σ EM(HLB 5) + 28 g Gasoil + 20 g Aigua (40% Aigua)

Taula 7.7. Emulsions definitives

	% Gasoil	% Aigua	% S80	% T80
Emulsió A) HLB 5	86	10	3,7	0,3
Emulsió B) HLB 5	76	20	3,7	0,3
Emulsió C) HLB 5	66	30	3,7	0,3
Emulsió D) HLB 5	56	40	3,7	0,3

EMULSIÓ A (10% Aigua)

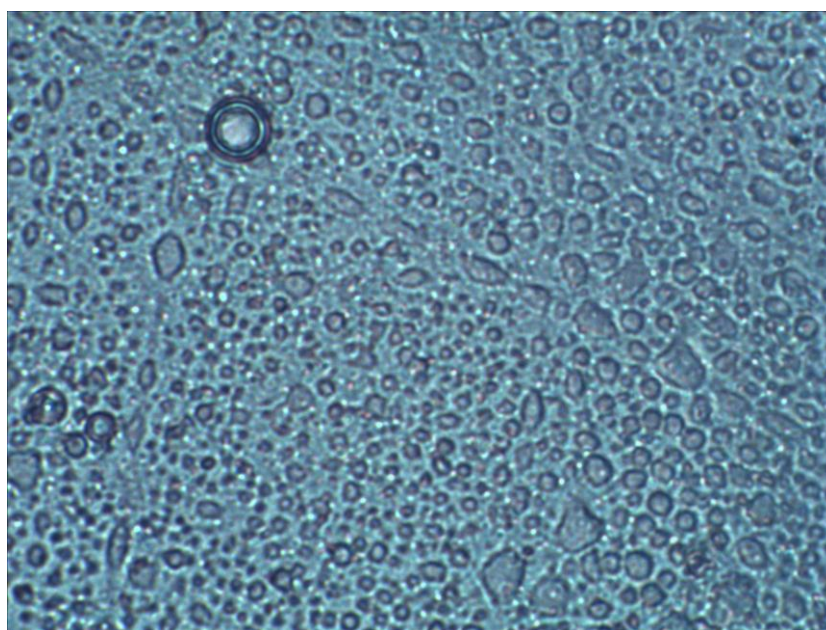


Figura 7.16. Observació microscòpica 1000 augments emulsió A.

EMULSIÓ B (20% Aigua)

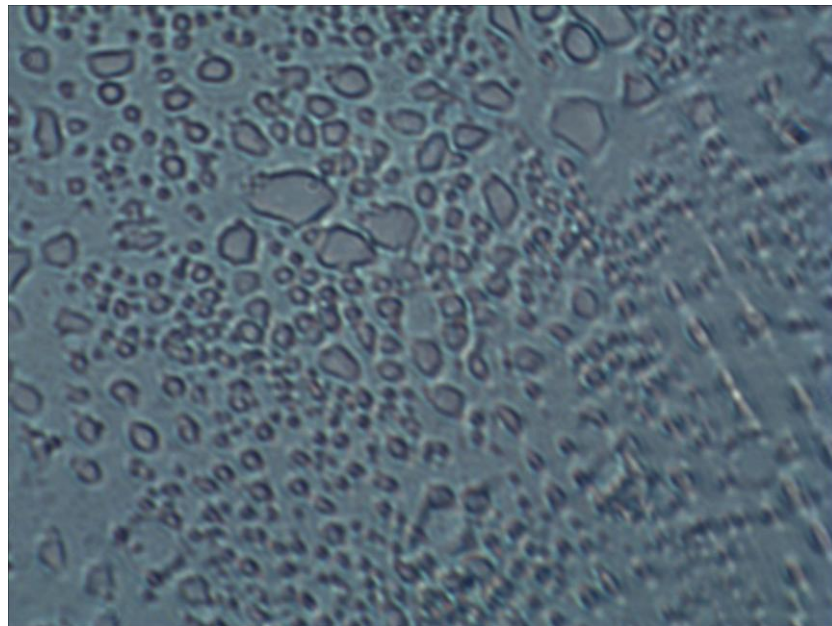


Figura 7.17. Observació microscòpica 1000 augments emulsió B.

EMULSIÓ C (30% Aigua)

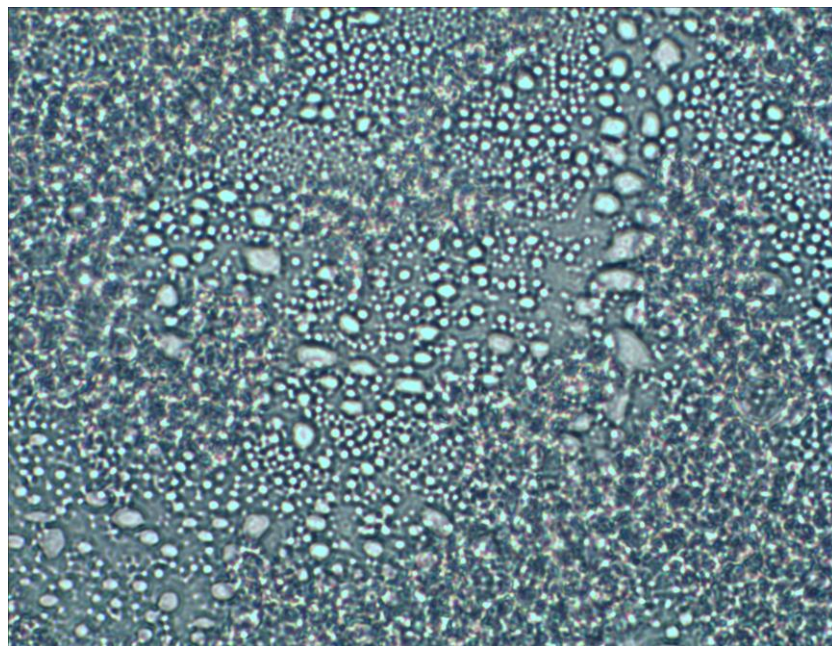


Figura 7.18. Observació microscòpica 1000 augments emulsió C.

EMULSIÓ D (40% Aigua)

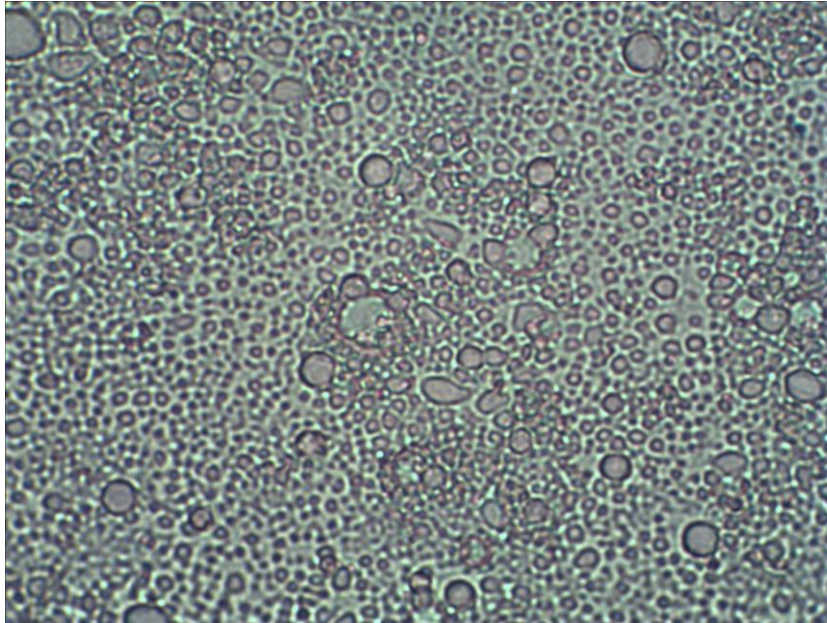


Figura 7.19. Observació microscòpica 1000 augments emulsió D.

Totes aquestes emulsions es mantenen estables i amb bon aspecte els dies següents. Així que en preparo 500 mL de cada una que em serviran per dur a terme la segona part experimental del projecte, on es compararan els valors de densitat, viscositat i tensió superficial en un rang de temperatures determinat (10°C-90°C) de les 4 emulsions respecte el gasoil pur.



Figura 7.20. Fotografia de les mostres analitzades.

7.3. Determinació de paràmetres bàsics i comparació de les emulsions obtingudes respecte al gasoil

7.3.1 Densitat

Taula 7.8. Valors de densitat

T(°C)	Gasoil g·cm ⁻³	Emulsió 10% g·cm ⁻³	Emulsió 20% g·cm ⁻³	Emulsió 30% g·cm ⁻³	Emulsió 40% g·cm ⁻³
10	0,845	0,864	0,881	0,884	0,898
20	0,838	0,858	0,873	0,881	0,891
30	0,831	0,850	0,865	0,871	0,885
40	0,824	0,844	0,854	0,867	0,883
50	0,817	0,837	0,845	0,858	0,879
60	0,810	0,830	0,841	0,865	0,882
70	0,804	0,824	0,835	0,857	0,873
80	0,796	0,817	0,827	0,846	0,862
90	0,790	0,809	0,821	0,838	0,856

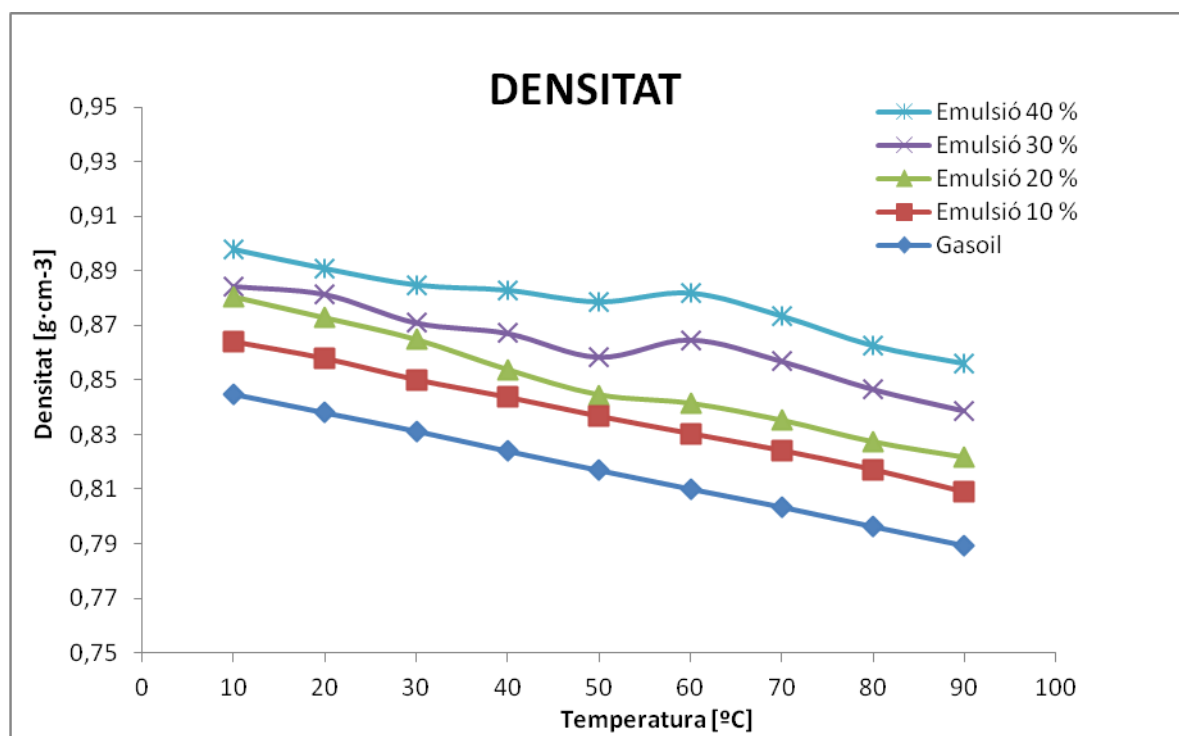


Figura 7.21. Gràfic valors densitats

7.3.2. Viscositat

Taula 7.9. Valors de viscositat

T(°C)	Gasoil $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Emulsió 10% $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Emulsió 20% $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Emulsió 30% $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
10	5,62	7,86	0,00	0,00
20	4,29	6,19	7,48	12,73
30	3,42	4,65	5,95	9,02
40	2,78	3,77	5,02	7,24
50	2,35	3,19	4,20	5,59
60	1,99	2,89	3,25	4,54
70	1,70	2,42	2,71	4,00
80	1,52	2,03	2,60	3,45
90	1,32	1,77	2,22	2,87

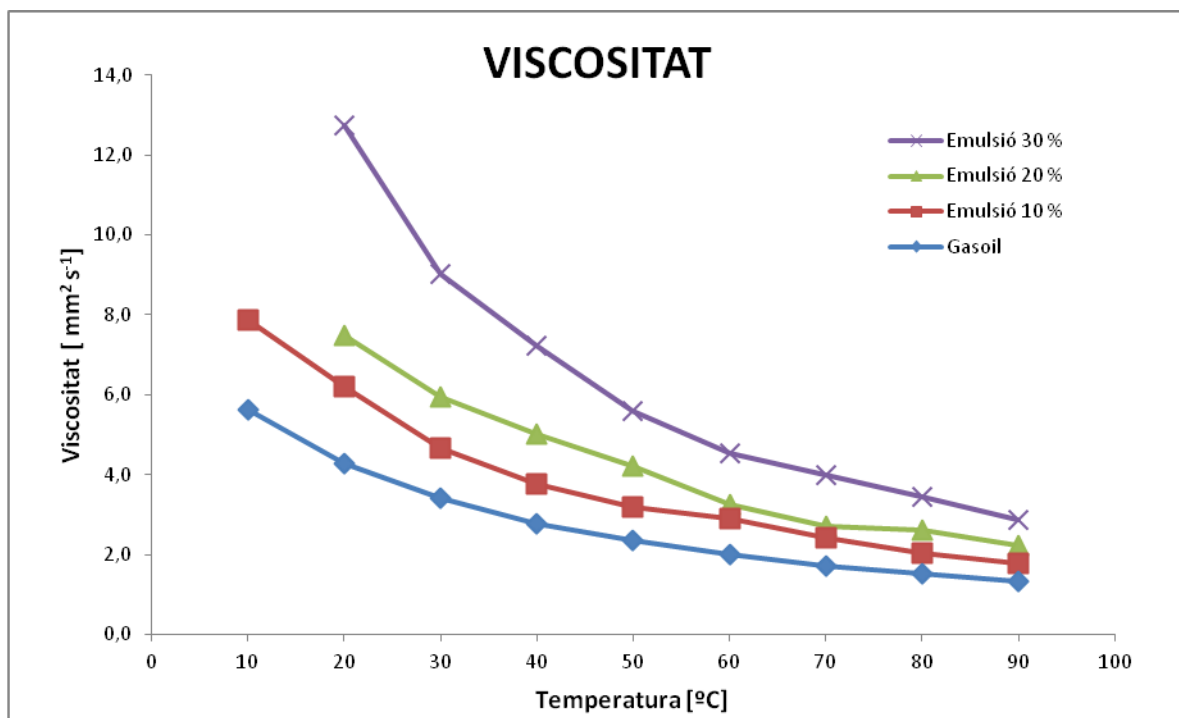


Figura 7.22. Gràfic valors viscositats

7.3.3. Tensió Superficial

Taula 7.10. Valors de tensió superficial

T(°C)	Gasoil	Emulsió 10%	Emulsió 20%	Emulsió 30%	Emulsió 40%
	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
10	29,40	29,86	29,52	30,08	30,11
20	28,80	29,60	29,21	28,85	29,42
30	27,40	27,35	27,32	27,31	27,50
40	26,22	26,63	26,56	26,70	26,65
50	25,50	25,39	25,60	25,90	25,80
60	24,60	24,54	24,46	24,92	24,73
70	23,65	23,83	23,84	23,89	23,78
80	22,85	22,85	22,99	23,01	23,02
90	21,90	22,48	22,49	22,73	22,60

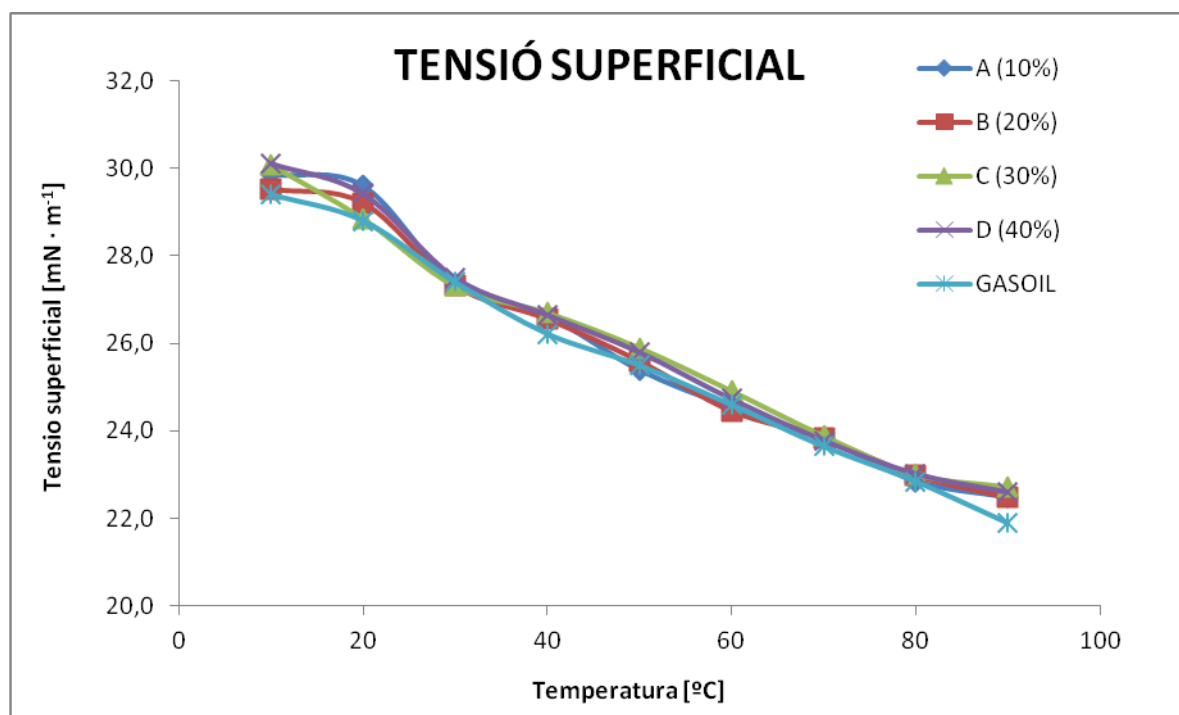


Figura 7.23. Gràfic valors tensió superficial



Conclusions

He volgut estructurar les conclusions del projecte en diferents blocs, cada un d'ells característic d'una part del treball duta a terme i que, crec ajuda a presentar les conclusions de manera entenedora.

A PARTIR DE LA CONSULTA BIBLIOGRÀFICA

A través de la consulta bibliogràfica duta a terme, he pogut arribar a una sèrie de conclusions. Una bona part d'aquestes, m'han servit de referència fonamental per orientar i dur a terme la part experimental del treball.

En relació a aspectes generals:

- ✓ Hi ha un interès creixent en l'ús de les emulsions com a combustibles pels seus beneficis ambientals i econòmics.
- ✓ Els beneficis ambientals rau en la reducció d'emissions de gasos i partícules.
- ✓ Els beneficis econòmics es deuen a l'augment de l'eficiència de la combustió i, per tant, a la reducció del consum de combustible.

En relació a l'obtenció d'emulsions estables d'aigua en gasoil:

- ✓ És imprescindible l'ús de tensioactius apropiats (hidròfil i lipòfil) per a obtenir emulsions estables.
- ✓ És també molt útil tenir en compte el valor HLB de l'emulsió, factor determinant per aconseguir emulsions estables.
- ✓ És important que s'aconsegueixi una regulació adient de la velocitat d'agitació per d'obtenir una bona emulsió.

En relació al mecanisme de la combustió:

- ✓ L'aigua té una gran incidència en el procés de combustió, a causa de la formació de micro-gotes que faciliten l'atomització del combustible.

- ✓ La presència d'aigua permet millorar l'eficàcia de la combustió. Les micro-gotes de combustible produïdes fan possible una major superfície total de contacte amb l'aire.
- ✓ La millora de la combustió també produeix una reducció de les emissions, aconseguida gràcies a una combustió més completa de les gotes de combustible.

En relació al control de qualitat i als paràmetres a determinar:

- ✓ És molt important l'establiment normatiu d'un control de qualitat, per garantir el respecte pel medi ambient i la salut de les persones.
- ✓ Els valors de densitat, viscositat i tensió superficial tenen una gran incidència en la formació de les gotes a la cambra de combustió i, per tant, en la qualitat de la combustió.
- ✓ La mesura d'aquests paràmetres permet fer un estudi comparatiu del comportament de les emulsions envers el gasoil pur.

A PARTIR DEL PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

El procés experimental dut a terme per a obtenir emulsions estables i de propietats similars a les del gasoil, m'ha permès extreure un conjunt de conclusions a tenir en compte:

- ✓ En termes generals, he constatat la validesa del procés "assaig - error", com un bon procediment de treball experimental que requereix anar prenent decisions i perfilant el procés per acabar arribant a l'objectiu desitjat.
- ✓ És convenient utilitzar una velocitat d'agitació elevada, per tal d'aconseguir una bona emulsió.
- ✓ Cal tenir molt en compte el valor HLB per a aconseguir l'emulsió desitjada.
- ✓ És de gran importància el percentatge total i relatiu dels 2 tensioactius que intervenen en la formació d'una emulsió estable.
- ✓ També és important trobar una bona relació de la mescla gasoil/aigua.

A PARTIR DELS RESULTATS OBTINGUTS EN LA DETERMINACIÓ DELS PARÀMETRES

Després de la realització de les mesures dutes a terme per a l'estudi comparatiu de les emulsions envers el gasoil, i analitzant els resultats obtinguts, arribem a les següents conclusions:

- ✓ Els tres paràmetres determinats: densitat, viscositat i tensió superficial permeten establir una bona comparació entre les emulsions obtingudes i el gasoil pur.
- ✓ En termes generals, hi ha una correlació força elevada entre els resultats obtinguts per al gasoil i per a les emulsions en l'interval de temperatures fixat (10°C-90°C).
- ✓ Aquesta correlació és major en el cas de les emulsions que contenen un 10% i un 20% d'aigua.

Pel que fa als resultats obtinguts en la mesura de les densitats:

- ✓ En totes les mostres estudiades s'observa una dependència lineal amb la temperatura, obtenint coeficients de correlació prou elevats.
- ✓ Les emulsions per a les quals la dependència entre la densitat i la temperatura és més equivalent a la del gasoil, són les que contenen un 10% i un 20% d'aigua.
- ✓ Pel que fa a les altres emulsions, la falta de temps, i sobretot la manca de valors repetitius en les mesures fa que els coeficients de correlació obtinguts no siguin suficientment bons.
- ✓ Dels resultats de la taula 7.8 s'observa que és necessari escalfar les emulsions per obtenir valors de densitat semblants als del gasoil a 15°C (Temperatura a la que es fixa un valor específic de densitat segons la norma UNE EN 590 2009). És necessari augmentar més la temperatura quant major és la quantitat d'aigua en l'emulsió.

Pel que fa als resultats obtinguts en la mesura de les viscositats:

- ✓ En totes les mostres estudiades s'observa una dependència lineal amb la temperatura, obtenint coeficients de correlació prou elevats.
- ✓ D'igual manera que en la mesura de la densitat, les emulsions que presenten millors resultats són les que contenen un 10% i 20% d'aigua.

- ✓ Dels resultats de la taula 7.9 es dedueix que escalfant qualsevol de les emulsions estudiades, la seva viscositat disminueix fins a valors propers a $5 \text{ mm}^2/\text{s}$, valor en el qual els sistemes d'injecció dels motors dièsel actuals funcionen perfectament segons Mohamed i Selim (2009).

Pel que fa als resultats obtinguts en la mesura de les tensions superficials:

- ✓ Totes les emulsions presenten valors semblants, i s'observa una dependència lineal amb la temperatura.
- ✓ La falta de temps, i sobretot la manca de valors repetitius en les mesures fa que els coeficients de correlació obtinguts no siguin del tot bons.
- ✓ Les normes europees relacionades amb el dièsel no estableixen cap valor específic de tensió superficial (EN590 2009). No obstant això, els valors de la taula 7.10, mostren la similitud entre el gasoil i la resta d'emulsions estudiades.

CONCLUSIÓ GENERAL I PROPOSTA DE TREBALL FUTUR

El projecte experimental que he dut a terme, m'ha permès demostrar que és possible obtenir emulsions d'aigua en gasoil que siguin raonablement estables i que tinguin propietats comparables a les del gasoil pur.

Per obtenir aquestes emulsions estables s'ha fixat un valor HLB 5 per a l'emulsió (que correspon a un percentatge total del 4% dels tensioactius amb un 3,7 % de Span 80 i un 0,7 % de Tween 80).

Les quatre emulsions estables preparades tenen uns percentatges d'aigua variables: 10%, 20%, 30% i 40%.

A partir d'aquí, crec que es pot aprofundir en aquesta línia de treball, dedicant més temps per tal de poder disposar de més mesures de cada paràmetre i analitzar, amb més detall, els resultats que s'obtenen i interpretar les desviacions que s'han produït en algun cas.

Agraïments

Agraeixo a totes les persones que m'han ajudat d'una manera o altre en l'elaboració d'aquest projecte.

Als tutors del projecte, Dr. Antoni Rius i Carrasco i Dr. Jordi Riba i Ruiz, pel seu interès i ajuda mostrats en tot moment. En especial a Bernat Esteban i Dalmau, per la paciència i ajuda en la part experimental del projecte.

Per últim agrair a companys d'estudi i amics, però sobretot a la meua família i parella, qui han estat al meu costat durant la llarga travessia, mostrant-me sempre el seu suport incondicional.

Gràcies.



Bibliografia

- **Abolle, A., Kouakou, L., et al.**, "The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower." *Biomass & Bioenergy* 33(9): 1116-1121, 2009.
- **Abu-Zaid M.** *Energy Convers Manag* 2004;45:697.
- **Afify EM.** Report ARO194353EG (DTIC No ADA-161-652). Raleigh, NC, USA: North Carolina State Univ.; 1985. 106 pp.
- **APT.**, "Aplicación de Combustibles Emulsionados para calderas, motores y turbinas" 2011. Informació disponible a:
http://www.altpetrol.com/PDF/APT%20Green%20Expo%20Sept%202011-ESP_201109a.pdf
- **Balat, M.**, "Modeling vegetable oil viscosity." *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects* 30(20): 1856-1869, 2008.
- **Barnaud F**, Schmelzle P, Schulz P. *SAE Spec Publ* 2000;SP-1551:95.
- **Belle, Lowe.**, "Experimental Cookery From The Chemical And Physical Standpoint". 1886. Informació disponible a:
http://chestofbooks.com/food/science/Experimental-Cookery/The-Theory-Of-Emulsification.html#.UaDFhLVM_Cc
- **Bernhardt. W., Weidmann. K.**, *Erdol Kohle Erdgas Petrochem* 1987;40:86.
- **Cherng-Yuan Lin.**, "Comparison of fuel properties and emission characteristics of two- and three-phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods" 2008.
- **CONT.** 2013. "Contaminació atmosfèrica". Informació disponible a:
http://ca.wikipedia.org/wiki/Contaminaci%C3%B3_atmosf%C3%A8rica
- **Cook DH, Law CK.** *Combust Sci Technol* 1978;18:217.
- **Crookes RJ, Nazha MAA, Janota MS, Storey T.** International Congress and Exposition, Detroit, Feb 25–29 1980. Warrendale, PA, USA: SAE; 1980. p. 111.
- **Debasis Dani.**, "Reduction of NOx in diesel engine using diesel water emulsion" 2012.
- **DENSITY.**, 2013. Informació disponible a:
http://en.wikipedia.org/wiki/Density#Measurement_of_density
- **EMULSION.** 2013. Informació disponible a: <http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion>

- **Esteban, B.**, “Viabilitat tècnica i ambiental de biocombustibles: oli de colza i estella forestal” 2011.
- **Esteban, B.**, “ Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines”
- **Esteban, B.**, “Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils
- **Fromager M, Schmelzle P, Schulz P.** 2nd International Symposium on Fuels and Lubricants, Symposium Papers, New Delhi, Mar 10–12, 2000, vol. 2; 2000. p. 435.
- **Gianino, C.**, "Measurement of surface tension by the dripping from a needle." Physics Education 41(5): 440-444, 2006.
- **Griffin, William C.** (1949), "Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'". Journal of the Society of Cosmetic Chemists.
- **Griffin, William C.** (1954), "Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants". Journal of the Society of Cosmetic Chemists.
- **Gonglun Chen.**, “An experimental study of stability of oil–water emulsion” 2004.
- **He, C., Ge, Y.S., et al.**, "Spray properties of alternative fuels: A comparative analysis of biodiesel and diesel." International Journal of Energy Research 32(14): 1329 1338, 2008.
- **ICI Americas Inc.** “The HLB system. A time-saving guide to emulsifier selection.”. 1976.
- **Krisnangkura, K., Yimsuwan, T., et al.**, "An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures." Fuel 85(1): 107-113, 2006.
- **Lawson. A., Vergeer EC, Mitchell EW, Dainty ED.** “Heavy-Duty Diesel Emission Control”: A Review of Technology, vol. 36. Montreal, Quebec, Canada: CIM; 1986. p. 238.
- **Lee, B.B., Ravindra, P., et al.**, "New drop weight analysis for surface tension determination of liquids." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 332(2-3): 112-120, 2009.
- **Lif. Anna.**, “Water-in-diesel emulsions and related systems” 2006.
- **Lin C-Y, Wang K-H.** Fuel 2004;83:537.
- **Masjuki H, Abdulmuin MZ, Sii HS, Chua LH, Seow KS.** J Energy Heat Mass Transfer 1994;16:295..
- **Merv Fingas.**, “Studies of the formation process of water-in-oil emulsions”.

- **Merv Fingas.,** “Models for Water-in-Oil Emulsion Formation”.
- **M. Nadeem.,** “Diesel engine performance and emission evaluation using emulsified fuels stabilized by conventional and gemini surfactants” 2006.
- **Mohamed, Y. i Selim, E.,** "Reducing the viscosity of Jojoba Methyl Ester diesel fuel and effects on diesel engine performance and roughness." Energy Conversion and Management 50(7): 1781-1788, 2009.
- **M.T.Ghannam., M.Y. E. Selim.,** “Stability Behavior of Water-in-Diesel Fuel Emulsion” 2009.
- **O. Armas.,** “Characterization of light duty Diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel” 2004.
- **Park JW, Huh KY, Lee JH.** Proc Inst Mech Eng Part D J Automob Eng 2001;215:83.
- **Quality Control.,** Informació disponible a: <http://www.wisegeek.org/what-is-quality-control.htm>
- **Real Decreto 61/2006,** de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. Informació disponible a:
<http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2006-2779>
<http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2010-13704>
- **Shu, Q., Wang, J.R., et al.,** "Predicting the surface tension of biodiesel fuels by a mixture topological index method, at 313 K." Fuel 87(17-18): 3586-3590, 2008.
- **Soler, M.,** “Contaminació atmosfèrica”. Tecnologies mediambientals i sostenibilitat. 2010
- **SURFACE TENSION.,** 2013. Informació disponible a:
http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension
http://en.wikipedia.org/wiki/Maximum_bubble_pressure_method
- **UNE-400311;**"Material de vidrio para laboratorio - Densímetros para uso general Part 2: Métodos de ensayo y de utilización." AENOR, Madrid, 1998.
- **UNE-400313;**"Material de vidrio para laboratorio. Viscosímetros capilares de vidrio, de viscosidad cinemática. Especificaciones e instrucciones de uso. " AENOR, Madrid, 1998.
- **VISCOSITY.,** 2013. Informació disponible a: <http://en.wikipedia.org/wiki/Viscosity>

